ÜBER EINEN VERSUCH ZUR AUFKLÄRUNG DES ZUSAMMENHANGES ZWISCHEN GRENZFLÄCHENSPANNUNG, ZUSTANDS-DIAGRAMM UND FLÜSSIGKEITSMODELLEN BEI FLÜSSIGEN BINÄREN SYSTEMEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Thomas Warhonowicz
aus Weißenbach

Göttingen 1973

ÜBER EINEN VERSUCH ZUR AUFKLÄRUNG DES ZUSAMMENHANGES ZWISCHEN GRENZFLÄCHENSPANNUNG, ZUSTANDS-DIAGRAMM UND FLÜSSIGKEITSMODELLEN BEI FLÜSSIGEN BINÄREN SYSTEMEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Thomas Warhonowicz
aus Weißenbach

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. M. Kahlweit

Korreferent: Prof. Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 1.11.1973

Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit danke ich für die Anregung dieser Arbeit und ihre stete Förderung.
Den Mitgliedern unserer Abteilung danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und viele fruchtbare Diskussionen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0040

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Messungen an einem System mit geschlossener Mischungslücke	4
II. 1.	Das System 2-Butoxyäthanol-Wasser	4
II. 2.	Messung der Viskosität der Mischung 2-Butoxyäthanol-Wasser in der Nähe der kritischen Punkte	9
II. 3.	Messung der Grenzflächenspannung zwischen den koexistierenden Phasen des Systems 2-Butoxyäthanol-Wasser	16
III.	Diskussion der Meßergebnisse	23
III. 1.	Der kritische Exponent des Ordnungsparameters	23
III. 2.	Verhalten der Viskosität in der Nähe eines kritischen Punktes	25
III. 3.	Das Verhalten der Grenzflächenspannung in der Nähe eines kritischen Punktes	27
IV.	Berechnung der Grenzschichtenergie aus der freien Mischungsenthalpie	30
IV. 1.	Theorie der Grenzschicht zwischen zwei flüssigen Phasen	30
IV. 2.	Ansätze für die freie Mischungsenthalpie	35
IV. 3.	Vergleich mit experimentellen Daten	36
IV. 3a	Das System Cyclohexan-Methanol	36
IV. 3b	Das System Triäthylamin-Wasser	41

Seite

IV. 3c Das System 2-Butoxyäthanol-Wasser 43

V. Bestimmung der Grenzflächenspannung in flüssig-flüssig Systemen mit Hilfe von Tropfenschwingungen 45

V. 1. Übersicht 45

V. 2. Die Hydrodynamik eines in einer Flüssigkeit schwingenden Tropfens 46

V. 3. Experimenteller Aufbau, Ergebnisse 49

V. 4. Diskussion 58

VI. Zusammenfassung 60

Literaturverzeichnis 61

1. Einleitung

Die Untersuchung der Phänomene in der Nähe kritischer Punkte konzentriert sich in letzter Zeit weitgehend auf die Ermittlung kritischer Exponenten*, die das Verhalten verschiedener Größen in Abhängigkeit von der Temperatur bei Annäherung an den kritischen Punkt beschreiben, und auf die Klärung der Beziehungen zwischen den Exponenten. Dabei wurde eine gewisse Vereinheitlichung der Betrachtung kritischer Erscheinungen bei verschiedenen Systemen (z.B. Phasenübergänge flüssig-gasförmig, Entmischungserscheinungen, Phasenübergänge in Ferromagneten) erzielt. Es zeigte sich, daß die klassischen Molekularfeldtheorien, zu denen die VAN DER WAALS'sche Theorie der Flüssigkeiten und die WEISS'sche Theorie des Ferromagnetismus gehören, bestenfalls eine qualitative Beschreibung der Phänomene liefern, da sie zu kritischen Exponenten führen, die deutlich von den experimentell gefundenen abweichen. Bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen die aus dem dreidimensionalen ISING-Modell näherungsweise ermittelten Werte. Eine Verallgemeinerung des Konzeptes der korrespondierenden Zustände (Scaling Hypothese, siehe z.B. (2)) führt zu Gleichungen zwischen den kritischen Exponenten, die im wesentlichen durch die Experimente bestätigt werden konnten. Insgesamt erscheint eine einheitliche Theorie der kritischen Erscheinungen möglich, wenn auch noch einige Diskrepanzen bestehen (3) .

Von den verschiedenen physikalischen Systemen, die kritische Erscheinungen zeigen, sollen im folgenden nicht vollständig mischbare binäre Mischungen betrachtet werden.

---

* Sei T_c die kritische Temperatur und $t = |(T - T_c) / T_c|$, so heißt l der kritische Exponent der Funktion $f(t)$, wenn gilt $l = \lim_{t \to 0} (\ln f(t) / \ln t)$, 1) .

Es gibt hierbei im wesentlichen drei Typen der Entmischung: Entmischung mit oberem kritischen Punkt, d.h. oberhalb der kritischen Temperatur sind die Komponenten in jedem Verhältnis mischbar, Entmischung mit unterem kritischen Punkt, d.h. unterhalb der kritischen Temperatur sind die Komponenten beliebig mischbar, und Entmischung mit geschlossener Mischungslücke, in diesem Falle sind die Komponenten in dem Bereich zwischen unterer und oberer kritischer Temperatur nur begrenzt mischbar. Die bisherigen Bestimmungen kritischer Exponenten an binären Flüssigkeitsgemischen mit unterem oder oberem kritischen Punkt ergaben Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer Systeme in der Nähe kritischer Punkte. An Systemen mit geschlossener Mischungslücke sind über die Bestimmung der Koexistenzkurve hinausgehende Messungen in der Nähe beider kritischen Punkte noch nicht vorgenommen worden, erscheinen aber zur Abrundung des Bildes kritischer Entmischungserscheinungen wünschenswert. Daher werden an einem System mit geschlossener Mischungslücke das Verhalten einerseits einer Transportgröße, der Viskosität, und andererseits einer statischen Größe, der Grenzflächenspannung, bei Annäherung an die kritischen Punkte untersucht.

Die Grenzflächenspannung zweier koexistierender Phasen ist insofern von besonderem Interesse, als bei Keimbildungsvorgängen einer Phase in einer anderen die zum Aufbau der Grenzflächen erforderliche Energie einen wesentlichen Anteil der Keimbildungsarbeit darstellt. Da sie in vielen Systemen (Kristallisation aus Lösungen, Ausscheidung in Festkörpern) einer direkten Messung nur schlecht zugänglich ist, erscheinen Methoden zur Berechnung der Grenzschichtenergie aus anderen thermodynamischen Größen, etwa der freien Mischungsenergie, wünschenswert. Dazu entwickelten CAHN und HILLIARD (4) fußend auf VAN DER WAALS (5) eine Theorie der Grenzschichten zwischen

zwei flüssigen Phasen und erhielten mit dem Modell einer Flüssigkeit als reguläre Mischung von Molekülen und "Löchern" gute Näherungen für die Grenzflächenspannung von Neon, Argon und Stickstoff in der Nähe der jeweiligen kritischen Punkte. KAHLWEIT (6) gelangte auf ähnliche Art ebenfalls mit dem Modell der regulären Lösung zu brauchbaren Abschätzungen der Grenzflächenspannung verschiedener binärer Flüssigkeitsgemische. Das Modell der regulären Lösung, das immer 0,5 als kritische Konzentration und nur symmetrische Entmischungsdiagramme liefert, ist in vielen Fällen dem realen System nur schlecht angepaßt. Es soll daher untersucht werden, ob durch Einführung anderer Lösungsmodelle eine Verbesserung der Abschätzungen zu erzielen ist.

Als Ergänzung hierzu erscheint es sinnvoll, eine Methode zur Messung von Grenzflächenspannungen im Nichtgleichgewicht zu entwickeln. Einen Ansatz dazu zeigten KAHLWEIT und OSTNER (7), die die Grenzflächenspannung zwischen nematischer und isotroper Phase bei der Phasenumwandlung aus den Schwingungen koagulierender Tropfen der nematischen Phase abschätzten. In dieser Arbeit soll das Verfahren, die Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen aus Tropfenschwingungen zu ermitteln, zunächst im Gleichgewicht an einem System bekannter Grenzflächenspannung geprüft werden.

II. Messungen an einem System mit geschlossener Mischungslücke

II. 1. Das System 2-Butoxyäthanol-Wasser

Systeme mit geschlossener Mischungslücke finden sich verhältnismäßig selten, das erste Beispiel dieses Entmischungstyps ist wohl das System Nicotin-Wasser, das 1904 von HUDSON (8) beschrieben wurde. Auffällig ist die Tatsache, daß kaum andere als wässrige Systeme bekannt sind und daß alle bekannten Systeme eine ausgeprägte Asymmetrie der Mischungslücke in bezug auf den Molenbruch aufweisen. Für diese Arbeit wurde das System 2-Butoxyäthanol-Wasser gewählt, bei dem die geschlossene Mischungslücke in einem verhältnismäßig gut zugänglichen Temperaturbereich liegt. Die Koexistenzkurve dieses Systems wurde seit der Entdeckung durch COX und CRETCHER (9) mehrmals untersucht, Abbildung 1 zeigt eine Reihe aus der Literatur entnommene Messungen zusammen mit eigenen Werten.

Für die kritischen Punkte werden folgende Temperaturen und Konzentrationen mitgeteilt: (Tabelle 1: x bezeichne den Molenbruch 2-Butoxyäthanol, UKP den unteren, OKP den oberen kritischen Punkt)

Tabelle 1 Kritische Temperaturen und Konzentrationen des Systems 2-Butoxyäthanol-Wasser

T_{UKP}	x_{UKP}	T_{OKP}	x_{OKP}	Quelle
49,1	0,048	128,0	0,048	(9)
44,5	0,054	135,3	0,054	(10)
49,2	-----	130,3	0,070	(11)
48,8	0,055	130,2	0,061	(12)

Die größte Ausdehnung erreicht die Mischungslücke zwischen 80 und 90°C, wo sie sich von x = 0,016 bis x = 0,188 erstreckt (11).

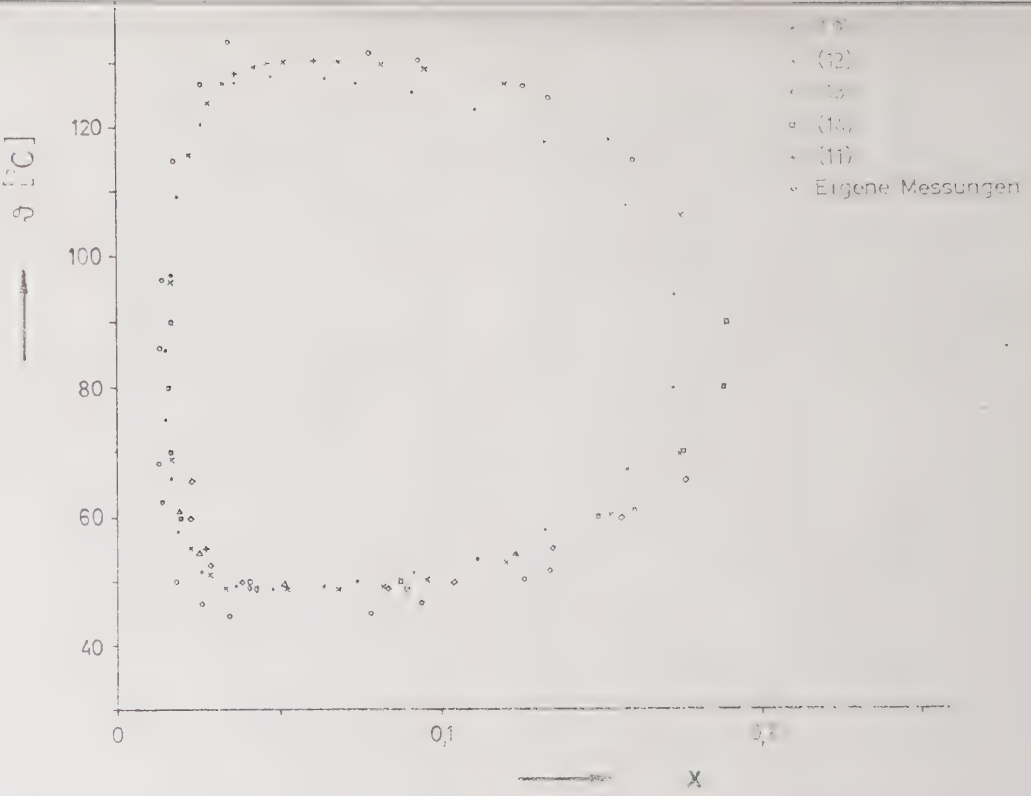


Abb. 1 Koexistenzkurve des Systems 2-Butoxyäthanol - Wasser

x Molenbruch 2-Butoxyäthanol

Ein Molekül 2-Butoxyäthanol könnte mit seinen beiden Sauerstoffatomen über Wasserstoffbrücken vier Wassermoleküle binden, ein weiteres Wassermolekül könnte durch Brückenbildung an das Hydroxylwasserstoffatom des 2-Butoxyäthanols zwei solche Aggregate zusammenhalten. Interessanterweise entspricht x = 0,188 etwa diesem Verhältnis der Molekülzahlen (12).

Das benutzte 2-Butoxyäthanol wurde von Fluka als "purum" bezogen und unter Wasserstrahlpumpenvakuum in einer Füllkörperkolonne (etwa zehn theoretische Böden) destilliert. Die Siedetemperatur lag geringfügig unter der aus Dampfdruckmessungen von SCHNEIDER (13) berechneten, dies ließe sich durch geringe Verunreinigung mit Wasser erklären (nach (11) erhöhen bereits 0,05 Gew. % Wasser den Dampfdruck um etwa 4%). Dichte und Brechungsindex des gereinigten 2-Butoxyäthanols stimmen gut mit den in (14) und (15) genannten Werten überein.

Im unteren Bereich der Mischungslücke wurde bei mehreren Temperaturen die Konzentration der koexistierenden Phasen refraktrometrisch bestimmt. Für die Konzentration am unteren kritischen Punkt ergab sich im Rahmen der Meßgenauigkeit der Wert von ELLIS (12). Die kritischen Temperaturen wurden ermittelt, indem die kritischen Konzentrationen nach ELLIS (12) eingewogen und die Trübungstemperaturen bestimmt wurden. Es ergab sich $T_{UKP} = 48,5 \pm 0,1$ °C und $T_{OKP} = 129,8 \pm 0,1$ °C. Diese beiden Temperaturen werden im weiteren Verlauf als Bezugstemperaturen genommen, für die kritischen Konzentrationen werden im folgenden die Werte von ELLIS (12) benutzt.

Außerdem wurde im unteren Bereich der Mischungslücke die Dichte der koexistierenden Phasen durch Auftriebsmessung an einer Pyrex-Kugel bestimmt. Dazu wurde die Kugel an einem Platindraht anstelle der Waagschale an eine Analysen-

waage gehängt. Durch Wägung in reinem Wasser und Luft ergab sich das Volumen der Kugel zu 1,650 cm^3 und die Masse der Kugel zu 3,691g. Bei der Messung der Dichte des Gemisches tauchte die Kugel in ein thermostatiertes Gefäß mit den beiden Phasen . Die Höhe dieses Gefäßes wurde so eingestellt, daß sich die Kugel völlig in einer Phase befand. Korrekturen wegen der Flüssigkeitsverdrängung des Drahtes hätten in der Größenordnung von 0,1‰ gelegen und wurden vernachlässigt. Es zeigte sich auch, daß beim Wechsel der Phase keine Reste der vorherigen Phase an der Kugel oder dem Draht zurückblieben. Vor jeder Messung wurde durch längeres Rühren (30min bis 2h) der Flüssigkeit das Gleichgewicht zwischen den Phasen eingestellt, mit der Messung wurde erst begonnen, nachdem beide Phasen klar geworden waren. Die Temperatur wurde auf etwa $\pm$ 0,05 K konstant gehalten.
Tabelle 2 gibt die Meßwerte der Dichte und die daraus berechnete Dichtedifferenz $\Delta\rho$ wieder:

Tabelle 2 Dichte der koexistierenden Phasen des Systems 2-Butoxyäthanol-Wasser

ϑ [°C]	ρ_1 [g/cm³]	ρ_2 [g/cm³]	$\Delta\rho$ [g/cm³]
49,0	0,949	0,971	0,022
49,0	0,951	0,973	0,022
49,7	0,947	0,972	0,025
49,7	0,947	0,971	0,024
50,8	0,941	0,972	0,031
52,7	0,938	0,974	0,036
52,7	0,939	0,976	0,037
57,2	0,930	0,975	0,045
60,4	0,924	0,974	0,050
65,8	0,918	0,972	0,054
70,6	0,912	0,969	0,057

In Abbildung 2 ist die Differenz $\Delta\rho$ der Dichten der koexistierenden Phasen gegen $\Delta T = T - T_{krit}$ doppeltlogarithmisch aufgetragen. Es ergibt sich $\Delta\rho \sim \Delta T^{\beta}$ mit

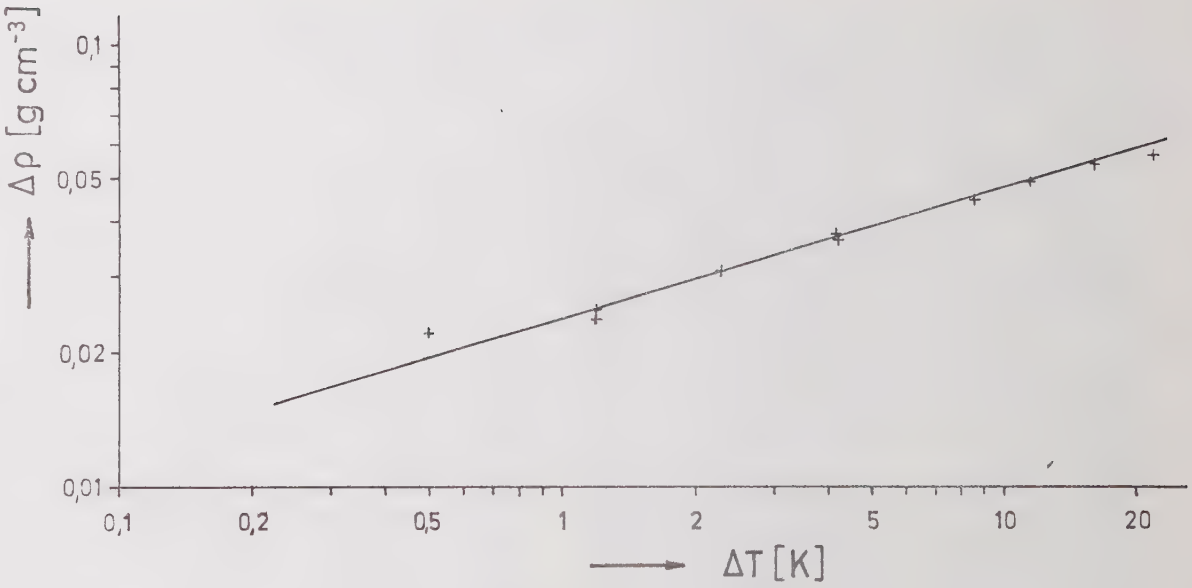


Abb. 2 Dichtedifferenz $\Delta\rho$ in Abhängigkeit von $\Delta T = T - T_{UKP}$

II. 2. Messung der Viskosität der Mischung 2-Butoxy-äthanol-Wasser in der Nähe der kritischen Punkte

In der Nähe des unteren kritischen Punktes wurde bei einer Mischung der kritischen Konzentration unterhalb der kritischen Temperatur die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur von 39 bis 48°C gemessen, oberhalb der kritischen Temperatur die Viskosität der koexistierenden Phasen bis 75°C. In der Nähe der oberen kritischen Temperatur wurde nur im homogenen Gebiet die Viskosität einer Mischung der kritischen Zusammensetzung bis hinauf zu 142°C bestimmt. Die Viskositäten wurden mit einem Kugelfallviskosimeter nach HÖPLER (16) gemessen.

Das Meßrohr wurde mit Silikonöl thermostatiert, damit konnten ohne weiteres Temperaturen von 150°C erreicht werden. Für Messungen im Zweiphasengebiet wurde in einem anderen Gefäß das Phasengleichgewicht eingestellt und dann die gewünschte Phase in das Viskosimeter eingefüllt. Mischungen der kritischen Konzentration wurden durch Einwiegen hergestellt. Die Messungen oberhalb des oberen kritischen Punktes wurden durch die starke thermische Ausdehnung und den über 760 Torr liegenden Dampfdruck des Gemisches erschwert.

Zur Berechnung der Viskosität aus der zunächst gemessenen Fallzeit wurden im Zweiphasengebiet die eigenen Werte der Dichte der koexistierenden Phasen benutzt. Im homogenen Gebiet wurde die Dichte aus der Zusammensetzung des Gemisches und den Dichten der Komponenten berechnet, der Fehler durch Volumenkontraktion beträgt nach (14) etwa 1 und wurde vernachlässigt, da er nur ungenügend bekannt, aber in dem betrachteten Temperaturbereich fast konstant ist. Die Temperaturkonstanz betrug in der Umgebung des

unteren kritischen Punktes etwa $\pm$ 0,05 K, oberhalb des oberen kritischen Punktes nur noch $\pm$ 0,15 K. Bei hohen Temperaturen machte sich auch die Wärmeabfuhr an den Enden des Meßrohres bemerkbar, so daß nur bei Temperaturen, die mehr als 2,4 K über dem oberen kritischen Punkt lagen, gemessen werden konnte.

In Abbildung 3 ist die Viskosität η im Ein- und Zweiphasengebiet in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, die Viskosität erhöht sich deutlich in der Nähe des kritischen Punktes. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann in vielen Fällen durch eine Gleichung der Form

I 1 I $\qquad \eta = \eta_o \exp (E/RT)$

dargestellt werden (17) . In Abbildung 4 ist daher $\ln \eta$ gegen 1/T für eine Mischung kritischer Konzentration (x_{UKP}) unterhalb des unteren kritischen Punktes aufgetragen, in Abbildung 5 für eine Mischung kritischer Konzentration (x_{OKP}) oberhalb des oberen kritischen Punktes. In beiden Fällen ist in der Nähe der kritischen Temperatur eine deutliche Abweichung von einer Geraden festzustellen.

Man könnte die Viskosität in Analogie zu Gleichgewichtseigenschaften als Summe einer idealen Viskosität η_{id} , die durch die Gleichung I 1 I gegeben ist, und einer Exzeßviskosität $\Delta\eta$ darstellen (17) . Dabei kann allerdings η_{id} nur mit beschränkter Genauigkeit durch Extrapolation von Messungen entfernt vom kritischen Punkt gewonnen werden, so daß die Ermittlung eines kritischen Exponenten für die Exzeßviskosität ebenfalls ziemlich ungenau würde. Daher wurde hier, nach einem Vorschlag von SENGERS (17) , die von DEBYE et al. (18) eingeführte empirische Funktion

I 2 I $\qquad \eta = t^{-\Phi} \exp (A + Bt)$ $\qquad$ wobei

$$t = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|$$

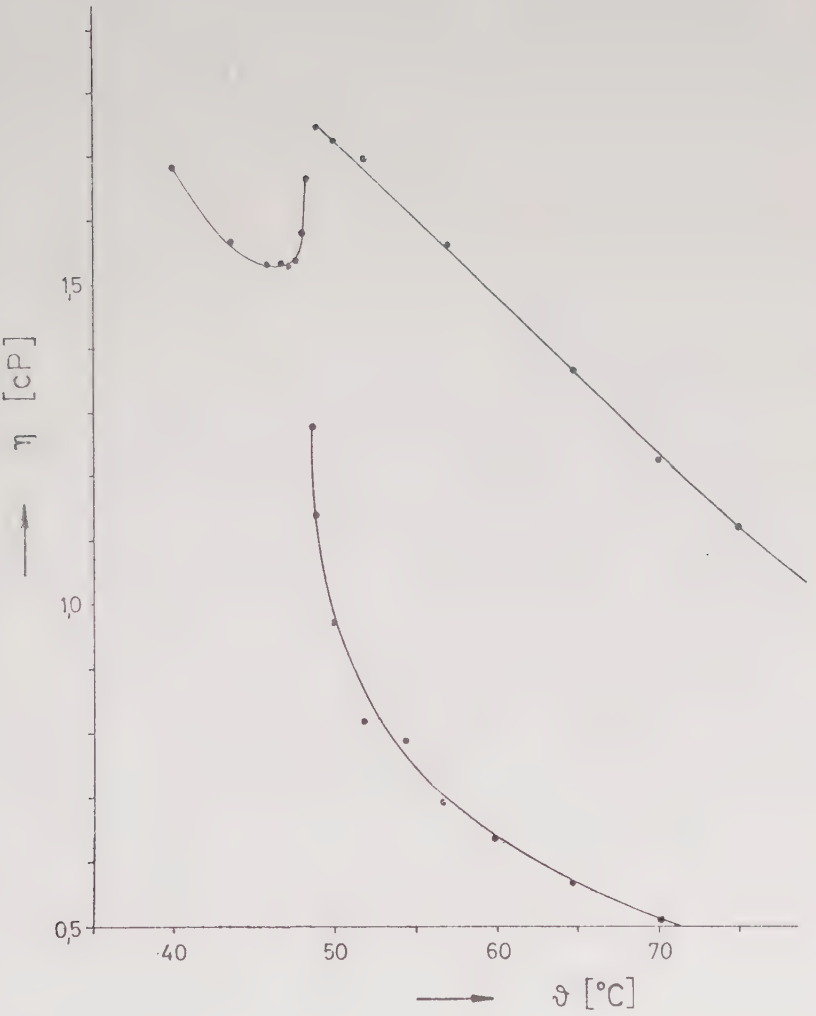


Abb. 3 Viskosität einer Mischung kritischer Konzentration unterhalb und Viskosität der koexistierenden Phasen oberhalb des unteren kritischen Punktes als Funktion der Temperatur

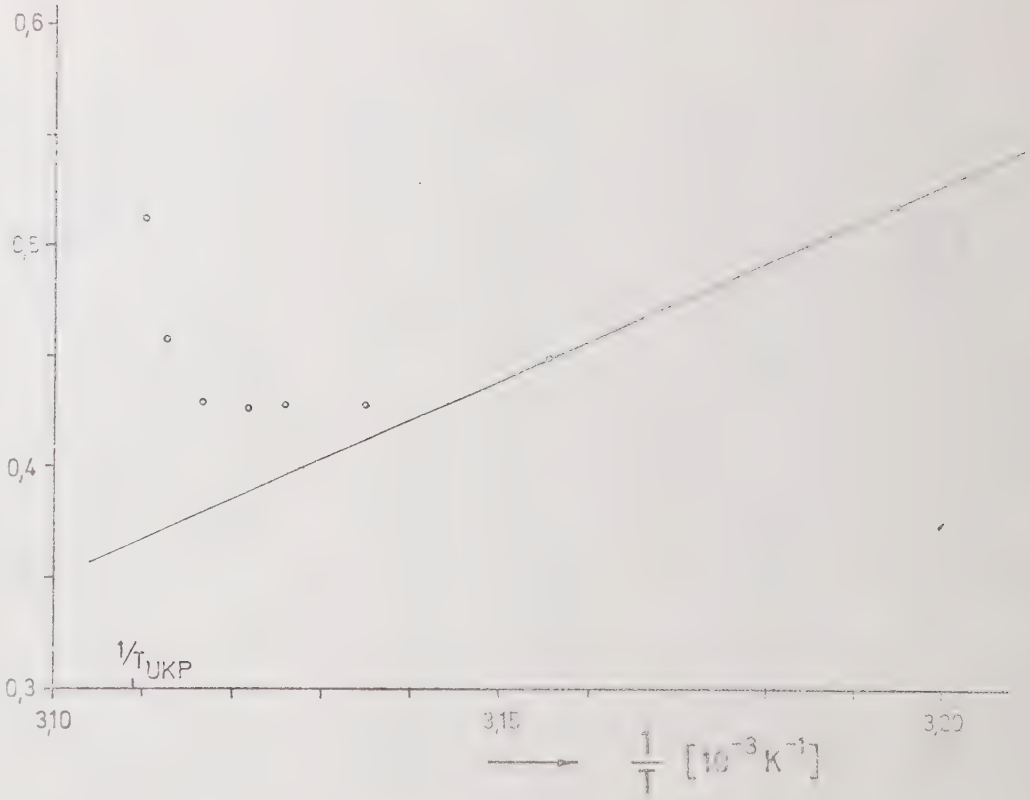


Abb. 4 Logarithmus der Viskosität einer Mischung kritischer Konzentration (unterer kritischer Punkt) als Funktion von 1/T

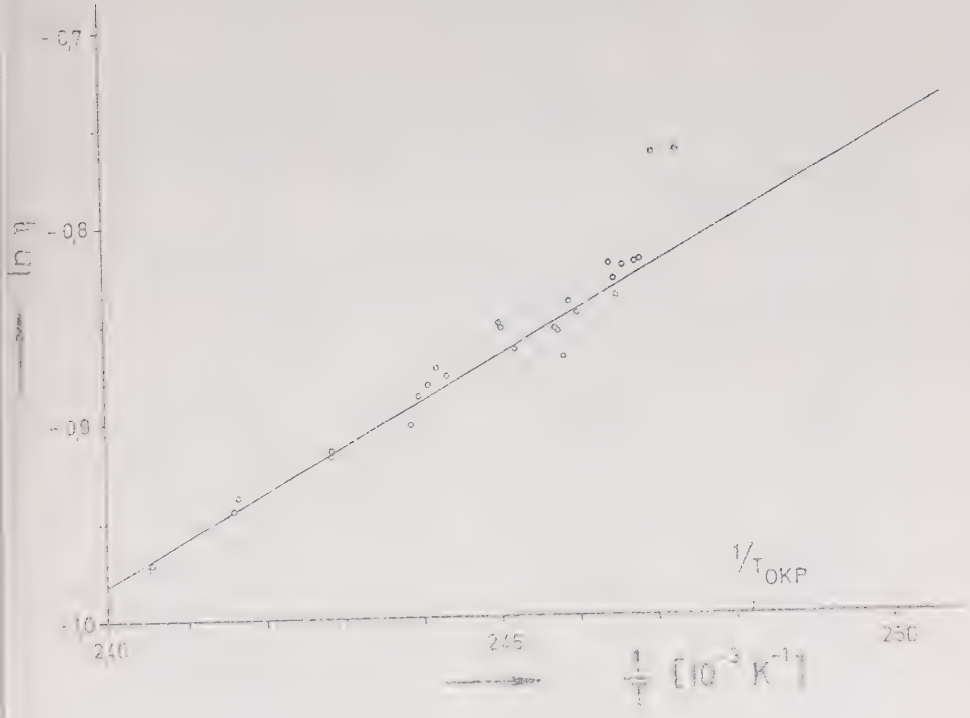


Abb. 5 Logarithmus der Viskosität einer Mischung kritischer Konzentration (oberer kritischer Punkt) als Funktion von 1/T

benutzt, um einen kritischen Exponenten zu definieren. Dazu wurde Gleichung I 2 I logarithmiert und die Parameter A, B und Φ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Für den kritischen Exponenten Φ ergab sich in der Nähe des unteren kritischen Punktes $\Phi = 0{,}06$, in der Nähe des oberen kritischen Punktes $\Phi = 0{,}05$.

In Tabelle 3 sind die Meßwerte der Vsikosität im Zweiphasengebiet aufgeführt, in Tabelle 4 und 5 die Werte für die Viskosität einer Mischung der jeweiligen kritischen Konzentration unterhalb des unteren bzw oberhalb des oberen kritischen Punktes.

Tabelle 3 Viskosität der koexistierenden Phasen des Systems 2-Butoxyäthanol-Wasser

Phase 1		Phase 2	
ϑ[°C]	η [cP]	ϑ[°C]	η [cP]
48,8	1,28	49,0	1,75
49,0	1,14	50,1	1,72
50,1	0,97	52,0	1,70
52,9	0,82	54,6	1,67
54,5	0,79	56,9	1,56
57,0	0,74	64,8	1,37
60,0	0,64	70,1	1,23
64,8	0,57	74,9	1,12
70,1	0,51		
74,9	0,47		

Tabelle 4 Viskosität einer Mischung der Konzentration x_{ULP} unterhalb der kritischen Temperatur

ϑ [°C]	η [cP]	ϑ [°C]	η [cP]
39,8	1,68	47,1	1,53
43,7	1,57	47,6	1,54
45,8	1,54	48,0	1,58
46,7	1,54	48,3	1,67

Tabelle 5 Viskosität einer Mischung der Konzentration x_{OkP} oberhalb der kritischen Temperatur

ϑ[°C]	η [cP]
131,2	0,467
131,7	0,466
132,0	0,441
132,2	0,441
132,3	0,440
132,5	0,433
132,6	0,437
132,6	0,434
132,6	0,440
133,4	0,425
133,5	0,432
133,5	0,429
133,6	0,420
133,7	0,425
133,8	0,426
134,7	0,422
134,9	0,426
135,0	0,429
135,7	0,416
136,1	0,415
136,2	0,418
136,5	0,414
136,6	0,412
136,9	0,410
138,6	0,400
138,6	0,401
140,6	0,392
140,7	0,389
142,5	0,379
142,6	0,378

II. 3. Messung der Grenzflächenspannung zwischen den koexistierenden Phasen des Systems 2-Butoxyäthanol-Wasser

Die Grenzflächenspannung des Systems Wasser-2-Butoxyäthanol wurde im Bereich von 48,8°C bis 128,9°C mittels der Blasendruckmethode (19) mit einem Gravitationsgerät nach PUGATSCHEWITSCH (20) durchgeführt. Ein wesentlicher Vorteil der Methode ist, daß keine Kenntnis des Randwinkels erforderlich ist. Das Gravitationsgerät hat den Vorteil, daß keine besonderen Vorrichtungen zur Erzeugung und Messung des Drucks erforderlich sind und daher durch Zuschmelzen des Gefäßes eine Verunreinigung der zu untersuchenden Gemische ausgeschlossen werden kann. Abbildung 6 zeigt eine Skizze des Gerätes.

Im Vorratsbehälter 1 befindet sich die Flüssigkeit zur Gleichgewichtseinstellung; zur Messung wird der Apparat um 180° gedreht, so daß die Flüssigkeit in die Behälter 2, 3 und 4 fließt und dabei die schwerere Phase den Behälter 3 füllt. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn in diesen drei Gefäßen und den verbindenden Röhren die Grenzfläche zwischen den flüssigen Phasen das gleiche Niveau hat. Dazu muß die leichtere Phase durch die Kapillare, die in Behälter 2 in die schwere Phase eintaucht, fließen und dabei gegen die Oberflächenspannung einen Tropfen an der Kapillarspitze bilden. Die dazu erforderliche Kraft liefert der Druck, der durch den Niveauunterschied zwischen der Grenzfläche in Gefäß 3 und der Spitze der Kapillare gegeben ist. Durch Verengung 5 kann die schwerere Phase langsam aus 3 in 4 fließen, dadurch vergrößert sich der Druck langsam bis die leichtere Phase aus der Kapillare tropft. Der Höhenunterschied Δh, bei dem der erste Tropfen sich von der Kapillare löst, wird mit Hilfe eines Kathetometers gemessen. Das Produkt aus Δh und der Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen liefert den maximalen Blasendruck. Bei geschickter Wahl der Abmessungen von Kapillare und Verengung steigt durch Flüssigkeitsaustausch zwischen

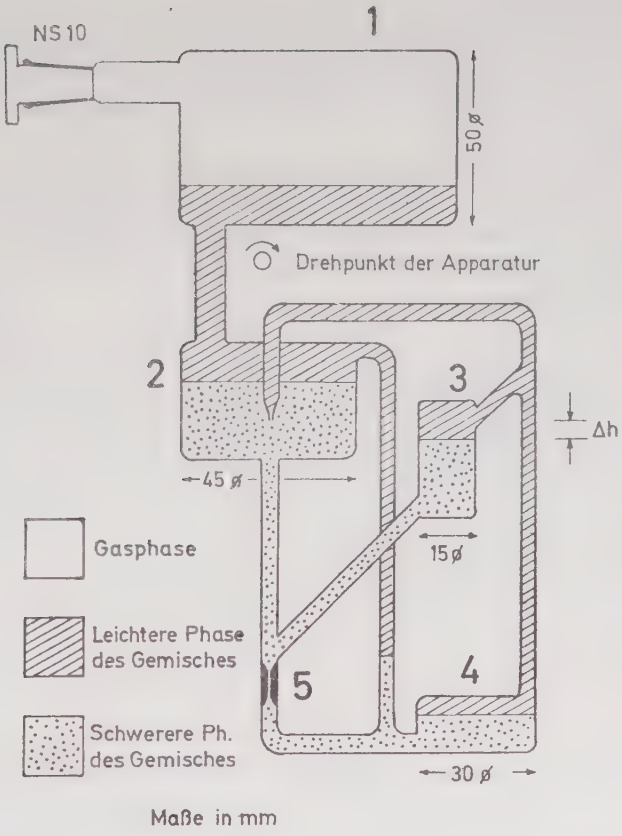


Abb. 6 Skizze des Gerätes zur Messung von ρ nach der Blasendruckmethode

den Gefäßen 2 und 3 die Phasengrenze in 3 wieder so weit an, daß der Druck zu gering wird, um die leichtere Phase aus der Kapillare zu drücken. Da weiterhin die schwerere Phase von 3 durch die Verengung 5 in das Gefäß 4 fließt, sinkt die Phasengrenze in Gefäß 3 wieder ab usw. Auf diese Weise kann Δh mehrmals gemessen werden, ohne das Gerät in die Ausgangslage zurückkippen zu müssen.

Die Kapillare erfüllte im wesentlichen die Forderungen der Theorie, d.h. sie besaß kreisförmigen Querschnitt und scharfkantige Ränder. Der Radius der Kapillare wurde unter dem Mikroskop ausgemessen, es ergab sich $r = 0{,}0077 \pm 0{,}0001$ cm.

Die Thermostatierung erfolgte in einem oben offenen Gefäß von etwa 12 l Inhalt, das in einer Wand ein Fenster von etwa 17 cm Durchmesser hatte und sonst mit Schaumstoff isoliert war. Als Badflüssigkeit diente Silikonöl, die Temperatur blieb in dem Bereich, in dem sich die Meßapparatur befand, auf etwa $\pm$ 0,05 K konstant. Der Höhenunterschied Δh konnte auf $\pm$ 1% oder $\pm$ 0,02 mm (die jeweils stärkere Einschränkung gilt) bestimmt werden.

Aus der gemessenen Höhe wurde zunächst die Kapillarkonstante

$$a^2 = \frac{2\sigma}{g\Delta\rho} = r\Delta h \left(1 - \frac{2r}{3\Delta h} - \frac{1}{3}\left(\frac{r}{\Delta h}\right)^2\right)$$

(mit Korrektur nach (20), g sei die Erdbeschleunigung) berechnet und gegen $\Delta T = |T - T_c|$ doppeltlogarithmisch aufgetragen (Abbildung 7). In der Nähe des unteren kritischen Punktes wurde mit den gemessenen Dichten σ berechnet und ebenfalls gegen ΔT aufgetragen (Abbildung 8). In Tabelle 6 und 7 sind die gemessene Höhendifferenz und die daraus berechnete Kapillarkonstante in der Umgebung des unteren bzw. oberen kritischen Punktes aufgeführt. Es ergibt sich in der Umgebung des unteren kritischen Punktes

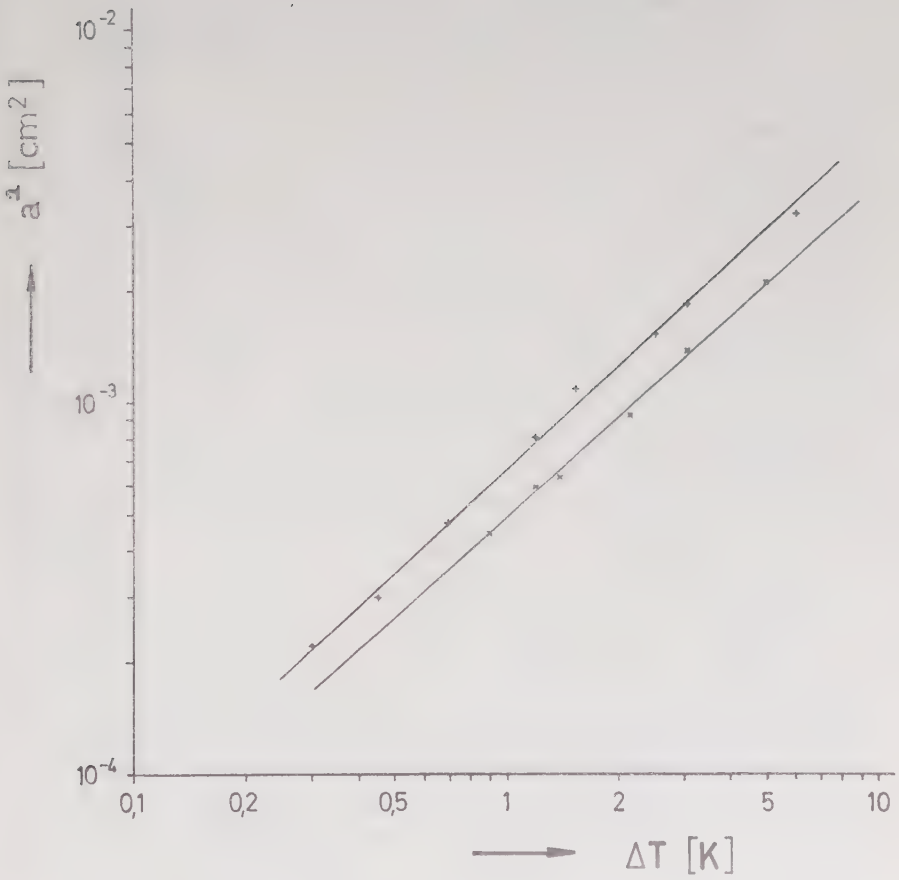


Abb. 7 Kapillarkonstante a^2 als Funktion der Temperatur

\+ Umgebung des unteren kritischen Punktes

x Umgebung des oberen kritischen Punktes

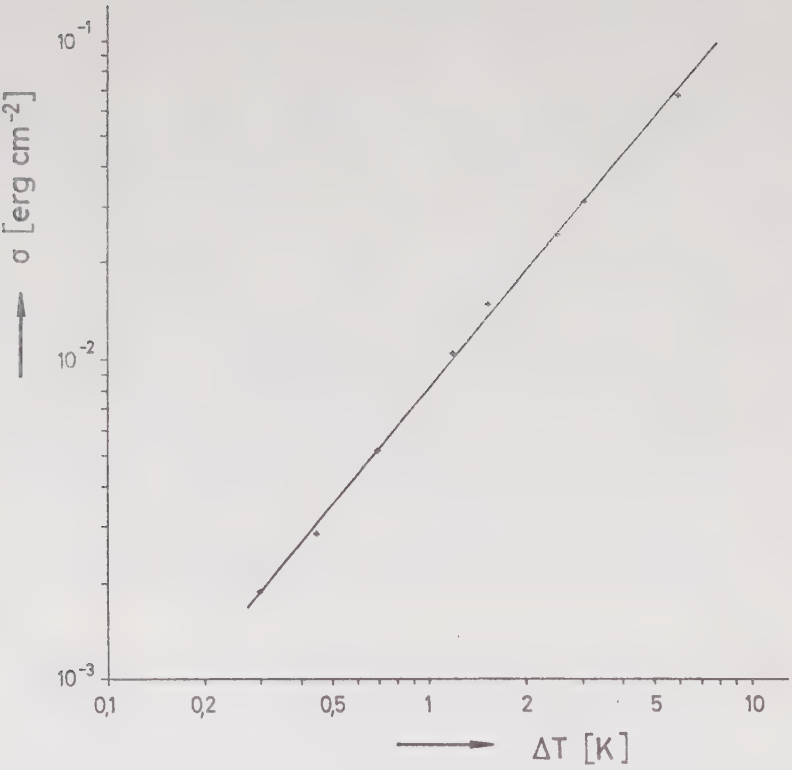


Abb. 8 Grenzflächenspannung σ als Funktion der Temperatur in der Umgebung des unteren kritischen Punktes

$a^2 \sim \Delta T^{0,92 \pm 0,02}$, $\sigma \sim \Delta T^{1,23}$,
in der Nähe des oberen kritischen Punktes $a^2 \sim \Delta T^{0,92 \pm 0,02}$.
In Abbildung 9 wird a^2 gegen ϑ aufgetragen, das Maximum der Kurve liegt etwa bei der Temperatur, bei der die Mischungslücke ihre größte Breite aufweist.

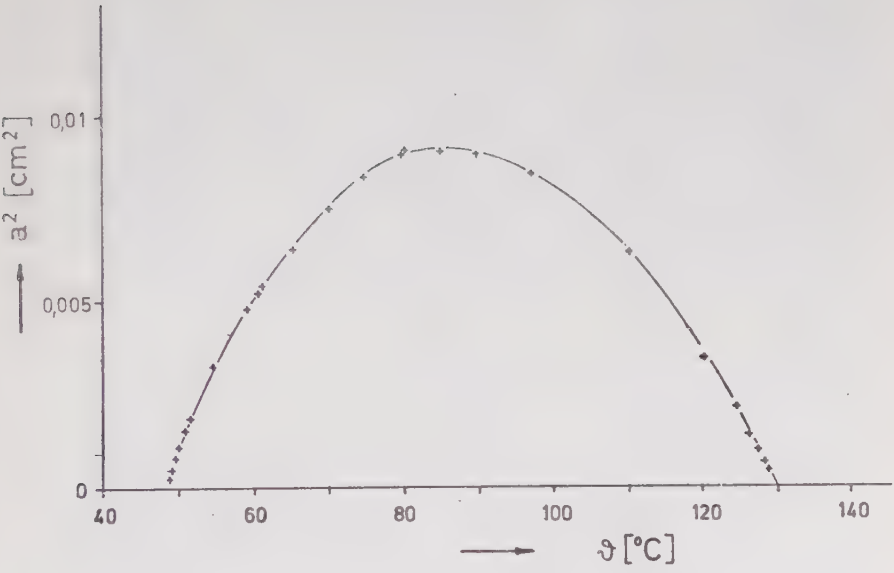


Abb. 9 Kapillarkonstante a^2 als Funktion der Temperatur

Tabelle 6 Mit der Blasendruckmethode gemessener Niveauunterschied Δh und daraus berechnete Kapillarkonstante a^2 und Grenzflächenspannung σ in der Umgebung des unteren kritischen Punktes

ϑ [°C]	Δh [cm]	$a^2 \cdot 10^3$ [cm^2]	σ [erg/cm^2]
48,8	0,034	0,22	0,0019
48,95	0,044	0,30	0,0029
49,2	0,068	0,48	0,0052
49,7	0,111	0,82	0,0103
50,05	0,147	1,10	0,0148
51,05	0,206	1,55	0,0243
51,6	0,246	1,86	0,0308
54,6	0,427	3,26	0,0656
59,4	0,628	4,83	0,114
60,7	0,684	5,25	0,129
61,2	0,706	5,42	0,134
65,3	0,836	6,43	0,171
70,1	0,980	7,54	0,211
74,9	1,09	8,39	
79,9	1,17	9,01	
80,35	1,19	9,16	
85,1	1,18	9,09	

Tabelle 7 Mit der Blasendruckmethode gemessener Niveauunterschied Δh und daraus berechnete Kapillarkonstante a^2 in der Umgebung des oberen kritischen Punktes

ϑ °C	Δh [cm]	$a^2 \cdot 10^3$ [cm^2]
128,9	0,064	0,45
128,6	0,083	0,60
128,4	0,088	0,64
127,65	0,127	0,94
126,7	0,186	1,40
124,8	0,284	2,16
120,5	0,451	3,45
110,3	0,830	6,38
97,1	1,10	8,47
89,8	1,17	9,01

III. Diskussion der Meßergebnisse

III. 1. Der kritische Exponent des Ordnungsparameters

Die Differenz der Dichte bzw Konzentration der koexistierenden Phasen eines unären bzw binären Systems läßt sich als Ordnungsparameter auffassen (3) . Die Theorien, die wie die VAN DER WAALS'sche Theorie der Flüssigkeiten oder die WEISS'sche Theorie des Ferromagnetismus auf der Annahme beruhen, daß die Teilchen des Systems über ein mittleres, durch alle Teilchen erzeugtes Feld in Wechselwirkung stehen, liefern für den kritischen Exponenten β des Ordnungsparameters den Wert 1/2. Dagegen ergibt sich für das dreidimensionale ISING-Modell, das möglicherweise als Flüssigkeitsmodell dienen kann, für β näherungsweise 0,313 (nach KADANOFF (3)). Experimentell ergibt sich für β ein Wert von etwa 1/3. Für Flüssigkeits-Dampf Gleichgewichte hat GUGGENHEIM (21) eine Zusammenstellung veröffentlicht, in der er zeigt, daß die Koexistenzkurve verschiedener Gase sich gut durch eine Kurve der Form

$$(\rho - \rho_c) \sim (T - T_c)^{1/3}$$

beschreiben läßt (ρ_c: kritische Dichte, T_c: kritische Temperatur). Einige Angaben für binäre Gemische sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Weitere Zusammenstellungen finden sich bei COX und HERINGTON (27) und bei CAMPBELL und KARTZMARK (28).

Das hier untersuchte System 2-Butoxyäthanol-Wasser zeigt erwartungsgemäß an beiden kritischen Punkten ein ähnliches Verhalten wie Systeme mit nur einem kritischen Punkt.

Tabelle 8 kritischer Exponent des Ordnungsparameters bei binären Gemischen

System	β	Methode	Quelle
Perfluoromethylcyclohexan - Tetrachlorkohlenstoff	1/3	1	(22)
Perfluoromethylcyclohexan - Tetrachlorkohlenstoff	1/2	2	(22)
Cyclohexan - Methylenjodid	1/3	1	(23)
3-Methylpentan - Nitroäthan	0,34 ± 0,01	3	(24)
Cyclohexan - Anilin	0,34	4	(25)
2-Butoxyäthanol - Wasser	1/3	1	(12)
Wasser - Triäthylamin	0,34	4	(26)
Methanol - n-Hexan	0,32	4	(26)
2-Butoxyäthanol-Wasser	0,31	4	eigene Messung

Methoden:

1: Anpassung der Daten an eine Funktion der Form

$$(x - x_c) \sim (T_c - T)^{1/3}$$

2: Anpassung der Daten an eine Funktion der Form

$$(\rho - \rho_c) \sim (T_c - T)^{1/3}$$

3: Ermittlung von β durch Anpassen an eine Funktion der Form

$$\ln |x - x_c| = \beta \ln |T - T_c| + A$$

4: Ermittlung von β durch Anpassen an eine Funktion der Form

$$\ln |\rho - \rho_c| = \beta \ln |T - T_c| + A$$

Der Index c kennzeichnet kritische Werte

III. 2. Verhalten der Viskosität in der Nähe eines kritischen Punktes

Eine der ersten Arbeiten, die über eine Anomalie der Viskosität in der Nähe eines kritischen Entmischungspunktes berichtet, erschien 1901 (29) . Die Existenz einer Anomalie ist seitdem immer wieder sowohl an Systemen mit oberem als auch an Systemen mit unterem kritischen Entmischungspunkt bestätigt worden ; einen gewissen Überblick gibt der Review-Artikel von SENGERS (17) . Die meisten Messungen der Viskosität sind mit Kapillarviskosimetern oder verwandten Verfahren durchgeführt worden. Diese Verfahren sind nicht ganz problemlos, da die Voraussetzung, daß die Kompressibilität der Flüssigkeit gering ist, in der unmittelbaren Umgebung eines kritischen Entmischungspunktes möglicherweise nicht mehr gegeben ist (30,31). Neuere Messungen von TSAI et al. (32) mit einem Rotationsviskosimeter, BALLARO et al. (33) mittels der Schwingung eines Drahtes in der Flüssigkeit und von LYONS et al. (34) mittels BROWN'scher Bewegung von Teflonkugeln ($d = 0{,}31\ \mu m$) führen im wesentlichen zu den selben Ergebnissen, wenn auch bei BALLARO et al. (33) die Anomalie sich erst wesentlich näher am kritischen Punkt ($\Delta T \approx 1K$) bemerkbar macht als bei den übrigen Messungen ($\Delta T \approx 5\text{-}10K$). In Anbetracht dieser Tatsachen erscheint die Benutzung eines Kugelfallviskosimeters als durchaus gerechtfertigt.

Die ersten theoretischen Ansätze von FIXMAN (35) basieren auf der Molekularfeldtheorie und führen für die Viskosität zum selben kritischen Exponenten wie für die Korrelationslänge, nämlich 1/2, d.h. beide divergieren wie $|\Delta T/T|^{-4/2}$. Neuere Theorien auf der Basis der Scaling-law-Hypothese von KADANOFF und SWIFT (36) und SWIFT (37) sagen eine höchstens logarithmische Divergenz voraus, während KAWASAKI (38) mit der Mode-mode-coupling-Theorie feststellt, daß die Viskosität am kritischen Punkt endlich bleiben sollte. Insgesamt scheint der mathematische Charakter der Anomalie noch nicht geklärt zu sein.

Tabelle 9 zeigt eine von SENGERS (17) übernommene Zusammenstellung, der die Werte von BALLARO et al. (33) und LYONS et al. (34) und die eigenen Werte hinzugefügt sind.

Das System 2-Butoxyäthanol-Wasser zeigt an beiden kritischen Punkten dasselbe Verhalten wie binäre Systeme mit nur einem kritischen Entmischungspunkt.

Tabelle 9 Werte des kritischen Exponenten für die Viskosität in der Nähe des kritischen Punktes

System	Exponent ϕ	Methode	Quelle
Cyclohexan-Anilin	0 (log)	1	(39)
Cyclohexan-Anilin	0,04	2	(18,40)
Isobuttersäure-Wasser	$-0,12 \pm 0,02$	3	(41)
Isobuttersäure-Wasser	$-0,37 \pm 0,04$	3	(41,40)
Isobuttersäure-Wasser	0,05	2	(18,40)
3-Methylpentan-Nitroäthan	$-0,005 \pm 0,014$	3	(42)
3-Methylpentan-Nitroäthan	$0,03 \pm 0,01$		(32)
Phenol-Wasser	0,05	2	(18,40)
Hexan-Nitrobenzol	0,04	2	(40)
Isooktan- Perfluoroheptan	0,07	2	(18,40)
Triäthylamin-Wasser	0 (log)	1	(33)
Nitroäthan-Isooktan	0 (log)	1	(34)
2-Butoxyäthanol-Wasser (unterer kritischer Punkt)	0,06	2	eigene Messung
2-Butoxyäthanol-Wasser (oberer kritischer Punkt)	0,05	2	eigene Messung

Methoden:

1: $\eta/\rho = A\ln\varepsilon + B + (\eta/\rho)_{id}$

2: $\eta = e^{A + B\varepsilon_{\varepsilon}^{-\phi}}$

3: $\eta = A/\phi\,(\varepsilon^{-\phi} - 1) + B\varepsilon + C$

Über die Existenz einer Anomalie des Viskosität in der Nähe des kritischen Punktes eines Einkomponentensystems kann aus Mangel an experimentellen Daten nichts gesagt werden (SENGERS (17)).

III. 3. Das Verhalten der Grenzflächenspannung in der Nähe eines kritischen Punktes

Auch im Falle der Grenzflächenspannung liefert die klassische Theorie einen Exponenten, der außerhalb der Fehlergrenzen des durch Experimente ermittelten liegt. Die Molekularfeldtheorie liefert 3/2, experimentell ergibt sich sowohl für den kritischen Punkt eines Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtes als auch für kritische Entmischungspunkte in binären Gemischen etwa $1{,}28 \pm 0{,}06$ (43). Eine direkte Lösung für ein dreidimensionales Modell liegt noch nicht vor (43).

Mit der Gleichung

I 3 I $\qquad \mu + \nu = \gamma + 2\beta$

zwischen den kritischen Exponenten für die Grenzflächenspannung (μ), die Korrelationslänge ($-\nu$), die Kompressibilität ($-\gamma$) und den Ordnungsparameter (β) und den Ergebnissen für das dreidimensionale ISING-Modell $\beta = 0{,}313$, $\nu = 0{,}643$, $\gamma = 1{,}25$ (entnommen aus (3)), ergibt sich $\mu = 1{,}23$. Zu der Gleichung I 3 I gelangten FISK und WIDOM (44) ausgehend von der Annahme, daß die Dichte der freien Energie eine analytische Fortsetzung im instabilen Gebiet

besitzt und daß die Dichte der freien Energie in einem inhomogenen Gebiet (z.B. Phasengrenze) sich zusammensetzt aus einem Anteil proportional zum Quadrat des Dichte- bzw Konzentrationsgradienten und einem Anteil, der sich berechnet, als wäre die Inhomogenität nicht vorhanden. Diese Annahmen machen auch VAN DER WAALS (5) und CAHN und HILLIARD (4); in ihren Arbeiten werden aber weitergehende Annahmen über die Zustandsgleichung gemacht als sie FISK und WIDOM (44) benötigen.

Zur experimentellen Bestimmung von μ ist zu bemerken, daß viele Methoden zur Messung der Grenzflächenspannung (z.B. die Steighöhenmethode) primär nicht μ sondern $\mu - \beta$ liefern. In der Tabelle 10 ist daher μ oder $\mu - \beta$ angegeben je nach den Angaben des Autors. Die Werte für Einkomponentensysteme sind (43) entnommen.

Die für das Gemisch Wasser-2-Butoxyäthanol in dieser Arbeit gemessenen Werte für $\mu - \beta$ am oberen und unteren kritischen Entmischungspunkt stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Messungen an Systemen mit nur einem kritischen Punkt überein.

Tabelle 10 Werte des kritischen Exponenten für die Grenzflächenspannung

System	μ	$\mu - \beta$	Quelle
Argon	1,281		(45)
Xenon	1,287		(46)
Stickstoff	1,247		(45)
Kohlendioxyd	1,253		(47)
Kohlendioxyd	1,281		(48)
Chlorotrifluoromethan	1,320		(48)
Wasserstoff	1,23		(49)
Perfluoromethylcyclohexan - Methylcyclohexan	1,25		(50)
Cyclohexan- Anilin	1,33		(25)
3-Methylpentan-Nitroäthan		$1,0 \pm 0,01$	(51)
Wasser- Triäthylamin	1,19		(26)
Methanol-n-Hexan	1,20		(26)
Cyclohexan-Methanol		$0,89 \pm 0,02$	(52)
2-Butoxyäthanol-Wasser (unterer kritischer Punkt)		$0,92 \pm 0,02$	eigene Messung
2-Butoxyäthanol-Wasser (oberer kritischer Punkt)		$0,90 \pm 0,02$	eigene Messung

IV. Berechnung der Grenzschichtenergie aus der freien Mischungsenthalpie

IV! 1. Theorie der Grenzschicht zwischen zwei flüssigen Phasen

In diesem Abschnitt soll die Theorie der Grenzschicht zwischen zwei flüssigen Phasen, wie sie ausgehend von VAN DER WAALS (5) durch CAHN und HILLIARD (1), RICE (53), WIDOM (54) und FISK und WIDOM (44) entwickelt wurde, referiert werden, soweit sie im folgenden benötigt wird.

Seien zwei flüssige Phasen eines binären Gemisches im Gleichgewicht und durch eine ebene Grenzschicht getrennt. z sei eine Koordinate senkrecht zur Grenzschicht. Der Molenbruch x der Komponente A gehe wie in Abbildung 10 von seinem Gleichgewichtswert x_1 in der Phase 1 zu seinem Gleichgewichtswert x_2 in der Phase 2 über.

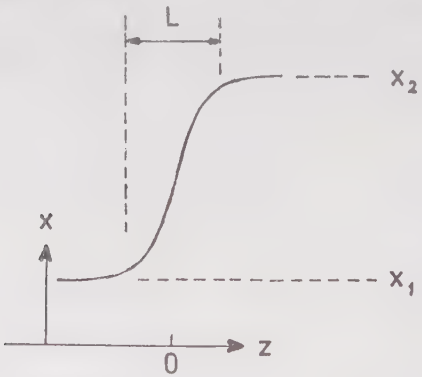


Abb. 10
Skizze des Konzentrationsverlaufs in der Grenzschicht der Dicke L

Der Wert z = 0 wird zweckmäßig durch die Bedingung festgelegt, daß die Grenzflächenkonzentration der Komponente A verschwindet. Nimmt man an, daß eine Funktion $f^*(z)$ existiert, die als lokale Dichte der freien Energie im

inhomogenen Gebiet an der Stelle z angesehen werden kann, sei ferner f(x) die thermodynamische Dichte der freien Energie bei der Konzentration x, so ergibt sich die Grenzflächenspannung als

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(f^*(z) - (x(z) - x_1) \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} - f(x) \right) dz \qquad \text{I 4 I}$$

Die Existenz von f^* ist ein Postulat dieser Theorie, während f(x) bei vorgegebener Temperatur eine wohldefinierte thermodynamische Funktion ist. Sei f^+ im homogenen Gebiet identisch mit f und im inhomogenen Gebiet die analytische Fortsetzung, die meßbare freie Energiedichte ist dann durch die Tangentenkonstruktion wie in Abbildung 11 gegeben.

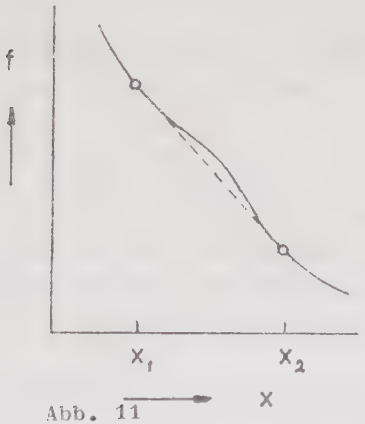


Abb. 11
Skizze der freien Energiedichte als Funktion des Molenbruchs

Als nächstes wird nun postuliert, daß die analytische Fortsetzung f^+ im inhomogenen Gebiet insofern physikalisch sinnvoll ist, als daß sie einen wesentlichen Anteil der Funktion f^* darstellt. Beide Funktionen können aber nicht identisch sein, da dann σ durch eine Grenzschicht der Dicke

minimalisiert werden kann. Experimentell hingegen läßt sich eine von 0 verschiedene Dicke der Grenzschicht nachweisen (z.B. 55). Dieser Fehler wird durch ein weiteres Postulat korrigiert, daß nämlich f^* außer f^+ noch ein zum Quadrat des Konzentrationsgradienten proportionales Glied enthält:

I 5 I $\quad f^* = f^+ + a \left(dx/dz \right)^2$

$$\text{Sei } \Delta f = f^+(x(z)) - (x(z) - x_1) \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} - f(x_1)$$

so vereinfacht sich I 4 I zu

$$\text{I 6 I} \qquad \sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\Delta f(z) + a \left(dx/dz \right)^2 \right) dz$$

Im Gleichgewicht nimmt σ sein Minimum an, der Wert dieses Integrals wird ein Minimum, wenn beide Terme gleich groß sind. Man erhält

$$\text{I 7 I} \qquad \sigma = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta f(z)\, dz$$

Um dieses Integral auszuwerten, braucht man einerseits einen Ansatz für $\Delta f(x)$ und andererseits einen Ansatz für $x(z)$ für den Verlauf des Molenbruchs in der Grenzschicht.

Mit der Annahme einer quadratischen Koexistenzkurve und der Annahme, daß die Größe a in Gleichung I 5 I bei Annäherung an den kritischen Punkt einen endlichen, positiven Grenzwert besitzt, gelangt man zu

$$\text{I 8 I} \qquad x(z) = 1/2\ (x_1 + x_2) + 1/2\ (x_2 - x_1) \tanh (2z/L)$$

Dabei ist L die Dicke einer Grenzschicht, deren Konzentrationsprofil durch die Wendetangente an $x(z)$ gegeben ist. Weiter ergibt sich das klassische Resultat

$\sigma \sim \Delta T^{3/2}$ (4).

Verlangt man von der freien Energiedichte nur die Erfüllung gewisser Homogenitätsbedingungen (zu dem Konzept einer homogenen Funktion siehe etwa (2)), so erhält man für die freie Energiedichte einen Ausdruck, der im wesentlichen durch eine weitgehend unbestimmte Funktion von Konzentration und Temperatur bestimmt wird. Ohne diese Funktion genauer festzulegen, gelangten FISK und WIDOM (44) zu der Gleichung

$\mu + \nu = \gamma + 2\beta$

zwischen den kritischen Exponenten der Grenzflächenspannung, der Korrelationslänge, der der isothermen Kompressibilität im unären System entsprechenden Größe $\partial x / \partial \mu \big|_T$ (hier bezeichne μ das chemische Potential) und der Koexistenzkurve. Mit speziellen Annahmen über die in die freie Energiedichte eingehende Funktion gelangen FISK und WIDOM (44) für das Grenzschichtprofil zu dem Ausdruck

$$\text{I 9 I} \quad x(z) = 1/2(x_2+x_1) + \sqrt{2}/2(x_2-x_1) \frac{\tanh\left(\sqrt{6}\, z/L\right)}{\left(3 - \tanh^2\left(\sqrt{6}\, z/L\right)\right)^{1/2}}$$

Die Abbildung 12 zeigt neben den durch Gleichung I 8 I und I 9 I definierten Profilen noch durch die Exponentialfunktion bzw Gauß'sche Fehlerfunktion (56) bestimmte Profile. Die allen Profilen gemeinsame Wendetangente ist gleichfalls eingezeichnet.

Die Messungen von HUANG und WEBB (55) am System Cyclohexan-Methanol zeigen, daß das von FISK und WIDOM (44) angegebene Profil (Gleichung I 9 I) das wahrscheinlichste dieser vier Profile ist. Daher wird im folgenden dieses Profil zur Auswertung von Gleichung I 7 I benutzt.

Die Ermittlung der Grenzschichtdicke geschieht in dieser Theorie der Grenzschichten formal genauso wie die Ermittlung der Korrelationslänge in der ORNSTEIN-ZERNICKE-Theorie der Korrelationsfunktionen. Das legt die Vermutung nahe, daß bei einem System die Grenzschichtdicke und die Korrelationslänge in gleicher Entfernung vom kritischen Punkt

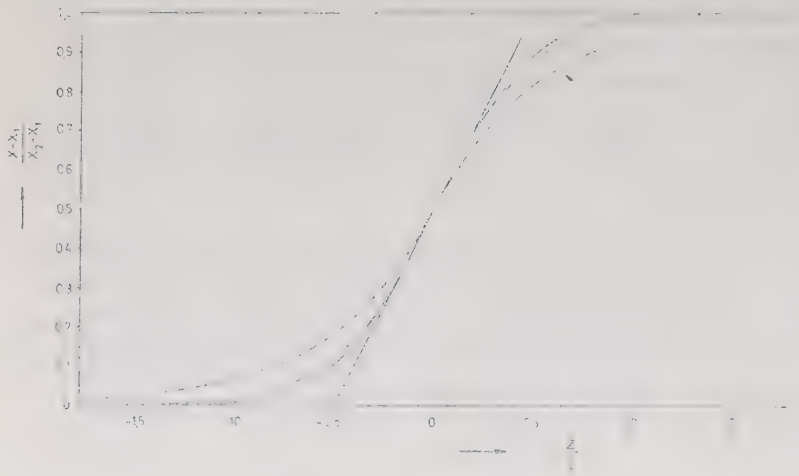


Abb. 12 Normierte Grenzschichtprofile

- · - · Exponentialprofil
—— Gleichung I 8 I
- - - Gleichung I 9 I
——— durch die Gauß'sche Fehlerfunktion bestimmtes Profil

gleich groß sind, wobei erstere im Zweiphasengebiet, letztere im Einphasengebiet gemessen wird. Die Messungen der Grenzschichtdicke von HUANG und WEBB (55) und Lichtstreuungsmessungen von z.B. BALTA und GRAVETT (57) am System Cyclohexan stützen diese Vermutung.

Das durch Gleichung I 9 I gegebene Konzentrationsprofil der Grenzschicht ist von der Form $x(z) = x(z/L)$, wobei L die Grenzschichtdicke ist. Das legt nahe, in Gleichung I 7 I von der Ortsvariablen z zur Variablen $y = z/L$ überzugehen, man erhält dann

$$\text{I 10 I} \qquad \sigma/L = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta f(y)\, dy$$

Die Größe σ/L ist die freie Exzeßenergie der Grenzschicht pro Volumeneinheit. Setzt man für Δf analytische Ansätze aus der Theorie der Mischungen ein, so läßt sich diese

Größe direkt mit dem Experiment vergleichen, wenn sowohl die Grenzflächenspannung als auch die Grenzschichtenergie gemessen ist, bei Kenntnis der Grenzflächenspannung lassen sich Vorhersagen für die Grenzschichtdicke machen.

IV. 2. Ansätze für die freie Mischungsenthalpie

Als Ansätze für die freie Mischungsenthalpie einer binären Lösung werden einerseits der NRTL-Ansatz von RENON und PRAUSNITZ (58) und das Modell von LUMSDEN (59) benutzt.

Der NRTL-Ansatz (Nonrandom, twoliquid) verbindet das Zweiflüssigkeitsmodell von SCOTT (60) mit dem Konzept, das die lokale Zusammensetzung des Gemisches in der unmittelbaren Nachbarschaft eines Moleküls der Komponente A verschieden von der in der unmittelbaren Nachbarschaft eines Moleküls der Komponente B des Gemisches ist. Die molare freie Exzeßenthalpie hat die Form

$$\text{I 11 I} \qquad \frac{G^E}{RT} = x(1-x)\left(\frac{\tau_{21}\exp(-\alpha\tau_{21})}{1-x+x\exp(-\alpha\tau_{21})} + \frac{\tau_{12}\exp(-\alpha\tau_{12})}{x+(1-x)\exp(-\alpha\tau_{12})}\right)$$

(x: Molenbruch der Komponente B)
Dabei beschreibt α den Grad der Abweichung von einer statistischen Verteilung der Komponenten in der Mischung, τ_{12} und τ_{21} sind Energieparameter, die die Wechselwirkung der Moleküle beschreiben.

Nach Angaben von RENON und PRAUSNITZ (58) kann man in vielen Fällen α als temperaturabhängig ansehen, so daß nur τ_{12} und τ_{21} Temperaturfunktionen sind. Weiterhin geben RENON und PRAUSNITZ (58) Richtwerte für α bei verschiedenen Mischungstypen an. Die übrigen beiden Parameter lassen sich dann aus den Konzentrationen der koexistierenden Phasen eines nicht vollständig mischbaren Systems ermitteln.

Das Modell von LUMSDEN (59) ist der Theorie der Legierungen entnommen und gehört zur Gruppe der quasi-chemischen Mischungsmodelle. Die Gleichung für die freie Exzeßenthalpie hat die Form

$$\text{I 12 I} \quad G^E = x(1-x)\left[\frac{C_1(T)}{1-x+r^2x} + \frac{C_2(T)}{1-x+r^5x} - x(1-x)\,\frac{C_1(T)^2}{zRT\,(1-x+r^{8/3}x)^3}\right]$$

(x: Molenbruch der Komponente B)
Hierbei ist r das Verhältnis der Molekülradien von Komponente B zu Komponente A und z die Koordinationszahl der Moleküle in der Lösung. C_1 und C_2 sind zu bestimmende Parameter. Auch dieser Ansatz ist im wesentlichen zweiparametrisch, da r und z durch die Substanzen vorgegeben sind.

Zur Ermittlung der Parameter dieser Ansätze wurden zunächst die Werte von α bzw r und z überschlägig festgelegt und dann aus der Mischungslücke die übrigen beiden Parameter bestimmt. Durch Variation von α bzw r und z in vernünftig erscheinenden Grenzen (bezüglich α siehe (58), r ist durch die Größe der beteiligten Moleküle bestimmt, die Koordinationszahl z bei Flüssigkeiten liegt zwischen 8 und 10) wurde dann versucht, die sich für die freie Exzeßenthalpie in Abhängigkeit vom Molenbruch ergebenden Kurven an experimentelle Werte anzupassen.

IV. 3. Vergleich mit experimentellen Daten

a. Das System Cyclohexan-Methanol

Das System Cyclohexan-Methanol ist bisher das einzige, bei dem sowohl die Grenzflächenspannung (52) als auch die Grenzschichtdicke (55) experimentell bestimmt worden sind. Hier kann also der experimentell bestimmte Verlauf von σ/L direkt mit dem aus Gleichung I 10 I ermittelten verglichen werden.

Das System Cyclohexan-Methanol besitzt einen oberen kritischen Entmischungspunkt bei 45,15 °C und einen kritischen Molenbruch des Cyclohexans von 0,489 (61). Der fast symmetrische Verlauf der Koexistenzkurve läßt es vernünftig erscheinen, bei diesem System auch das Modell der regulären Lösung in Betracht zu ziehen. Für eine reguläre Lösung ist die freie Exzeßenthalpie gegeben durch

I 13 I $\qquad G^E = A(T)\ x\ (1-x)$

Wird A(T) als konstant angenommen, so spricht man von einer streng regulären Lösung.

Für das NRTL-Modell wurde $\alpha = 0{,}24$ gewählt, für das LUMSDEN-Modell $r = 1{,}03$, $z = 8$. Die temperaturabhängigen Parameter der Gleichungen I 11 I, I 12 I, I 13 I wurden aus der experimentell gegebenen Mischungslücke (die in (61) gegebenen Werte sind als die besseren anzusehen, nur diese wurden daher zur Berechnung benutzt) bestimmt und durch quadratische Parabeln beschrieben. Hieraus wurde zunächst wieder die Mischungslücke berechnet. Der Parameter A der streng regulären Lösung wurde so gewählt, daß die sich damit ergebende Mischungslücke die experimentell gegebene kritische Temperatur zeigt. In Abbildung 13 sind die sich aus diesen Modellen ergebenden Koexistenzkurven zusammen mit experimentellen Werten (61,28) wiedergegeben, dabei fallen die nach dem NRTL- und dem LUMSDEN-Modell ermittelten zusammen.

In Abbildung 14 ist neben einigen experimentellen Werten (62) die sich aus den vier benutzten Modellen ergebende freie Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Konzentration bei 40 °C aufgetragen. Alle Modelle überschätzen die Mischungsenthalpie, am wenigsten das NRTL-Modell.
In Abbildung 15 sind die nach Gleichung I 10 I mit Benutzung des Konzentrationsprofils nach Gleichung I 9 I erhaltenen Werte für σ/L zusammen mit den aus (52) und (55) ermittelten in Abhängigkeit von $\Delta T = |T - T_c|$ aufgetragen.

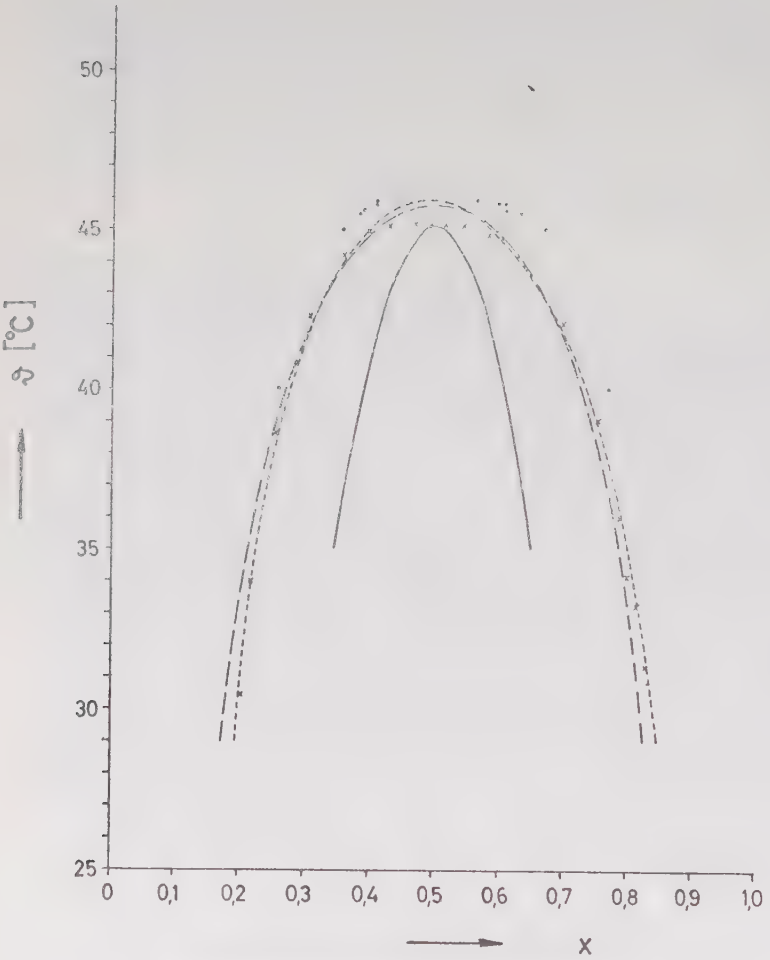


Abb. 13 Koexistenzkurve des Systems Cyclohexan-Methanol

x: Molenbruch Cyclohexan

—— reguläre Lösung

——— streng reguläre Lösung

– – – NRTL- und LUMSDEN-Modell

× exp. Werte (61)

• exp. Werte (28)

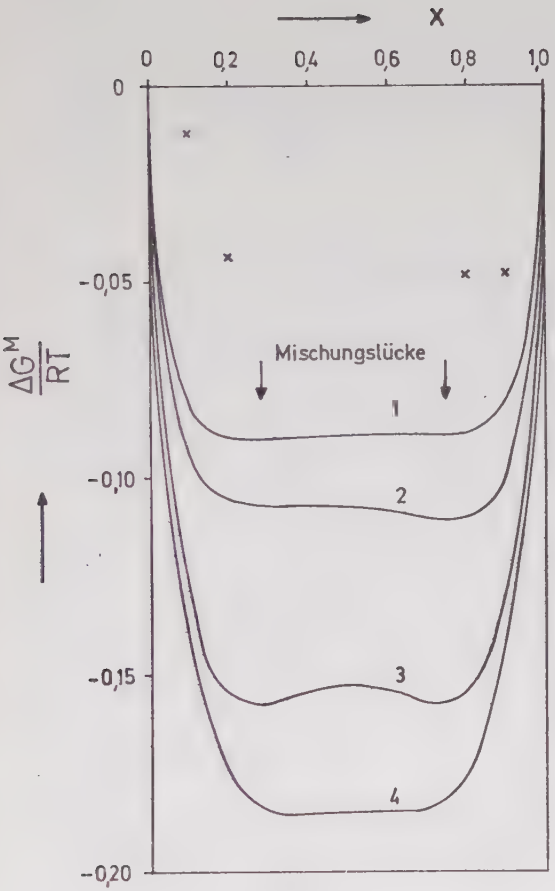


Abb. 14 Freie Mischungsenthalpie des Systems Cyclohexan Methanol bei 40 °C

x: Molenbruch Cyclohexan

1: NRTL-Modell

2: LUMSDEN-Modell

3: reguläre Lösung

4: streng reguläre Lösung

× exp. Werte (62)

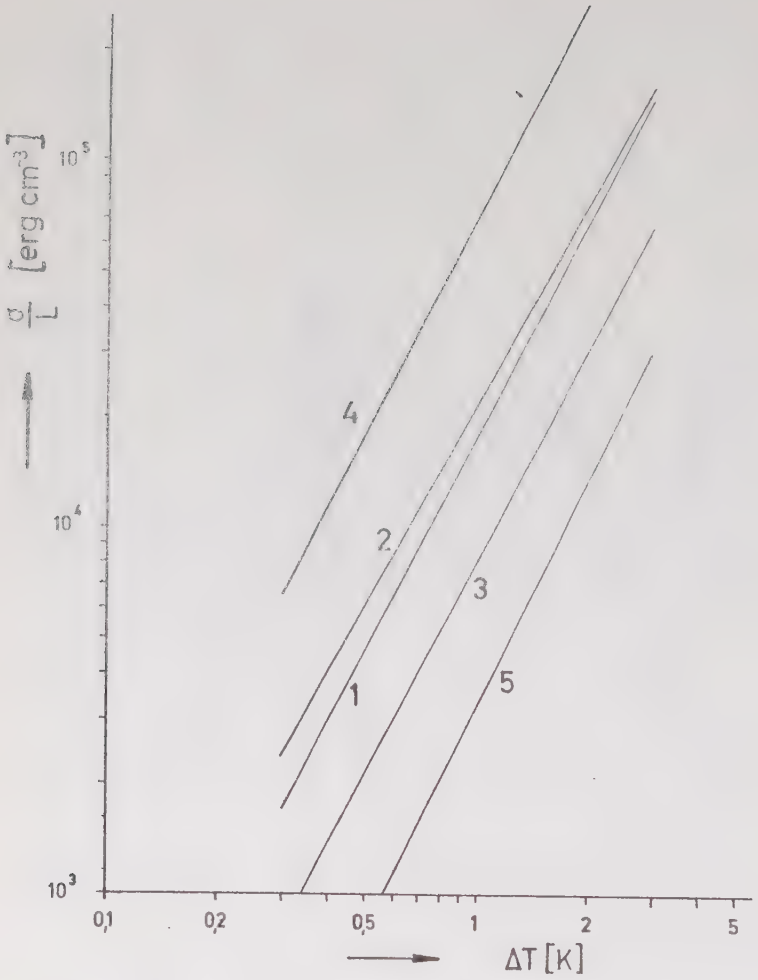


Abb. 15 σ/L für Cyclohexan-Methanol gegen $\Delta T = T_c - T$

1: exp. Kurve (55,52)
2: LUMSDEN-Modell
3: NRTL-Modell
4: reguläre Lösung
5: streng reguläre Lösung

Für die kritische Temperatur T_c wurde dabei die sich für das jeweilige Modell ergebende benutzt. Die Werte für die verschiedenen Modelle unterscheiden sich höchstens um eine Größenordnung. Die Werte, die das Modell der streng regulären Lösung liefert, weichen am stärksten von den experimentell ermittelten ab. Die Temperaturabhängigkeit der Größe σ/L wird von allen vier Modellen befriedigend wiedergegeben, für die Absolutwerte lassen sie nur eine Abschätzung der Größenordnung zu.

b. Das System Triäthylamin-Wasser

Das System Triäthylamin-Wasser weist einen unteren kritischen Punkt bei 18°C und einen Molenbruch des Wassers von 0,92 auf (63). Wegen der starken Asymmetrie der Koexistenzkurve sind hier nur das NRTL-Modell und das LUMSDEN-Modell anwendbar. Das Vorgehen ist hier wie unter a. beschrieben. Für α wurde 0,44 gewählt, für r 1,6 und für z der Wert 8. In Abbildung 16 sind für 20°C die sich aus den beiden Modellen ergebende freie Mischungsenthalpie und Werte, die durch Extrapolation aus von KOHLER (79) gemessenen Werten der freien Mischungsenthalpie gewonnen wurden, aufgetragen. Auch hier wird die freie Mischungsenthalpie durch die Modelle deutlich überschätzt. Für σ/L ergibt sich aus beiden Modellen $\sigma/L \sim (T - T_c)^{4,9}$, die Absolutwerte unterscheiden sich um einen Faktor 1,6.

Schreibt man die Grenzschichtdicke in der Form $L = L_o(T-T_c)^{\nu}$ so ergibt sich mit den Werten für die Grenzflächenspannung von (26) für ν der Wert 0,7, für L_o ein Wert von der Größenordnung 10^{-9} cm. Der Wert für ν stimmt recht gut mit dem aus dem dreidimensionalen ISING-Modell ermittelten Wert von 0,643 für den kritischen Exponenten der Korrelationslänge überein (3). Dagegen liegt der Wert für L_o eine Größenordnung unter dem experimentell aus Schalldämpfungsmessungen ermittelten (64,65).

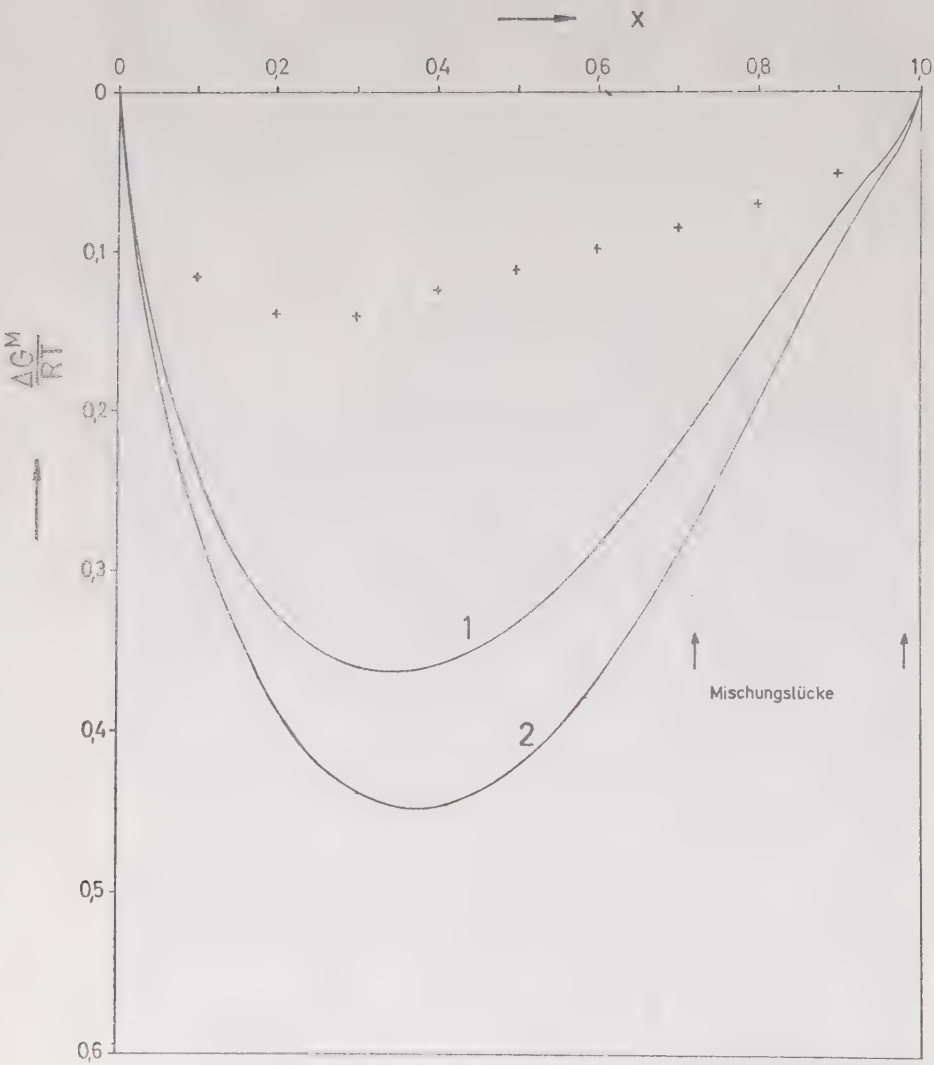


Abb. 16 Freie Mischungsenthalpie des Systems Triäthylamin-Wasser

x: Molenbruch Wasser
1: LUMSDEN-Modell
2: NRTL-Modell
+ extrapolierte Werte (79)

c. Das System 2-Butoxyäthanol-Wasser

Dieses System weist ebenfalls weit von x = 0,5 liegende kritische Konzentrationen auf, es werden nur das NRTL-Modell und das LUMSDEN-Modell zur Rechnung herangezogen. Nach dem selben Verfahren wie zuvor wurde für 110 °C die freie Mischungsenthalpie berechnet. Dabei wurde α = 0,495, r = 1,8 und z = 8 gewählt. Die sich für beide Modelle ergebenden Werte sind zusammen mit den experimentell von ONKEN (15) bestimmten in Abbildung 17 aufgetragen. Das LUMSDEN-Modell gibt in diesem Fall sowohl die Absolutwerte der freien Mischungsenthalpie als auch die Kurvenform deutlich besser wieder als das NRTL-Modell. Für σ/L ergeben sich am unteren und oberen kritischen Entmischungspunkt aus beiden Modellen jeweils dieselben Werte. Aus dem NRTL-Modell ergibt sich $\sigma/L \sim |T - T_c|^{2,1}$, aus dem LUMSDEN-Modell $\sigma/L \sim |T - T_c|^{1,6}$.

Die Absolutwerte von σ/L liegen für beide Modelle in derselben Größenordnung. Für L_o ergibt sich mit den eigenen Werten für die Grenzflächenspannung in der Nähe des unteren kritischen Punktes ein Wert von etwa 10^{-9} cm. Dieser Wert dürfte sich bei experimenteller Prüfung als zu klein erweisen.

Insgesamt scheint es, daß Versuche, die Grenzschichtenergie binärer Systeme auf diese Weise aus der freien Mischungsenthalpie zu ermitteln, nur der Größenordnung nach richtige Absolutwerte liefern. Dies ist in Anbetracht der Tatsache, daß die von den Modellen gelieferten Werte für die freie Mischungsenthalpie nur grobe Näherungen für die experimentell ermittelten darstellen, nicht anders zu erwarten. Dagegen wird die Temperaturabhängigkeit der Größe σ/L im wesentlichen richtig wiedergegeben.

Für eine weitere Arbeit in dieser Richtung sollten außer der freien Mischungsenthalpie noch weitere experimentell bestimmbare Größen hinzugezogen werden ; einen Ansatz hierzu liefern SARKIES et al. (80).

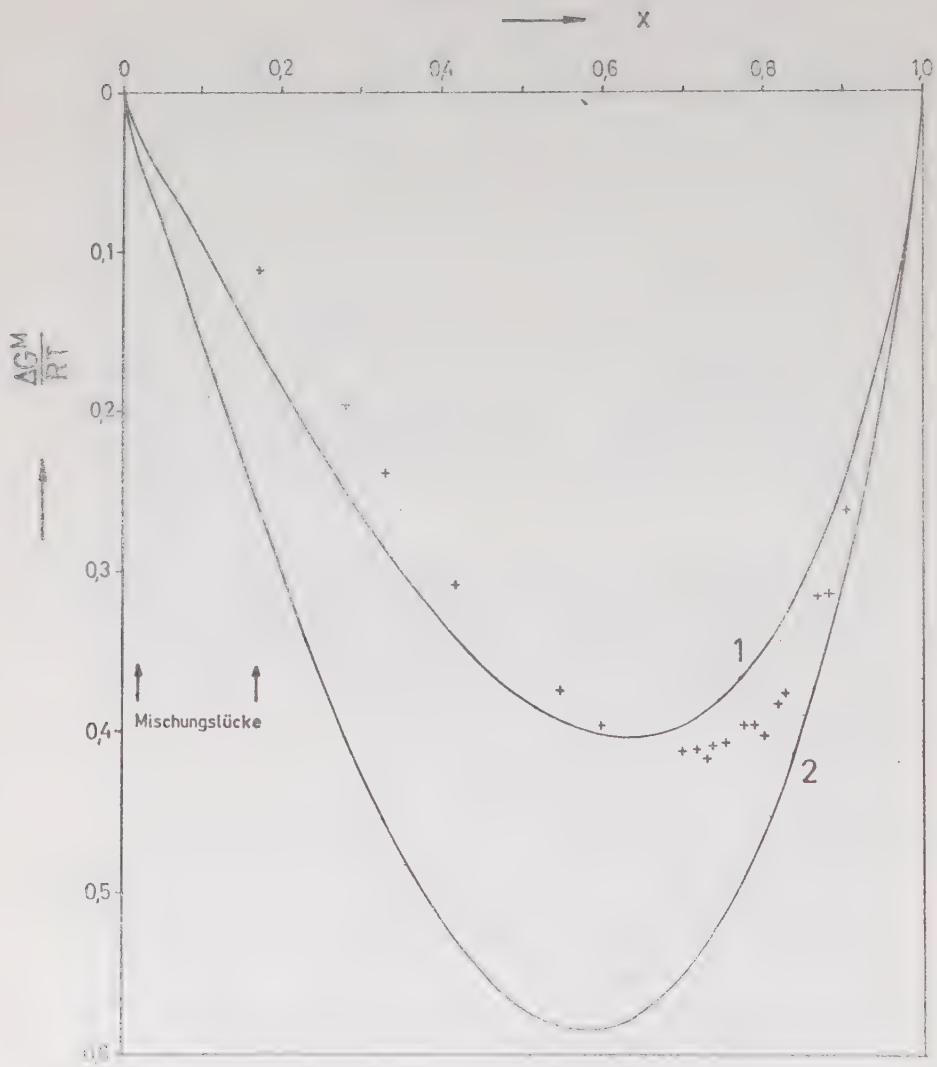


Abb. 17 Freie Mischungsenthalpie des Systems 2-Butoxyäthanol-Wasser

x : Molenbruch 2-Butoxyäthanol

1: LUMSDEN-Modell

2 : NRTL-Modell

\+ exp. Werte (15)

. Bestimmung der Grenzflächenspannung in flüssig-flüssig Systemen mit Hilfe von Tropfenschwingungen

V. 1. Übersicht

Im letzten Teil der Arbeit soll über einen Versuch berichtet werden, die Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen aus Schwingungen eines Tropfens einer Phase in einem größeren Volumen der anderen Phase zu bestimmen. Ein solches Vorgehen hat den Vorteil, daß keine anderen Grenzflächen (z.B. die Kapillarwände bei der Steighöhenmethode) als Phasengrenzflächen bei der Messung eine Rolle spielen.

Mit der Schwingung eines Tropfens einer nichtviskosen, inkompressiblen Flüssigkeit im Vakuum beschäftigte sich schon LORD RAYLEIGH (66), Messungen an in Luft fallenden Wassertropfen wurden z.B. von LENARD (67) ausgeführt und ergaben Übereinstimmung mit der RAYLEIGH'schen Theorie. LAMB (68) berechnet die Schwingungen eines Tropfens kleiner Viskosität im Vakuum und gibt die Frequenzen der Schwingungen eines nichtviskosen Tropfens in einer nichtviskosen Flüssigkeit an. Bei der Betrachtung zweier viskoser Flüssigkeiten kommt als weitere Randbedingung hinzu, daß die Tangentialgeschwindigkeiten beider Medien an der Grenzfläche gleich sein müssen. Die strenge Lösung dieses Problems gelang erst MILLER und SCRIVEN (69) für den Fall eines ruhenden Tropfens, SUBRAMANYAM (70) berücksichtigt zusätzlich eine gleichförmige Bewegung bei kleiner Reynoldszahl.

Experimentell untersucht wurden bisher im wesentlichen die Zusammenhänge zwischen Tropfengröße und stationärer Geschwindigkeit, Deformation und Schwingungsanregung durch die Strömung beim Tropfenfall (71,72,73,74). Diese Daten sind für die Optimierung von Massen- und Wärmeübergang bei technischen Prozessen an diversen Systemen (z.B. Extraktionsverfahren) von Bedeutung. Die Experimente von LOSHAK und BYERS (75) an verschiedenen organischen Flüssigkeiten in Wasser sprechen für die Anwendbarkeit des Ansatzes von

MILLER und SCRIVEN (69) auch im Falle von Tropfen, die relativ zum umgebenden Medium in Bewegung sind.

V. 2. Die Hydrodynamik eines in einer Flüssigkeit schwingenden Tropfens

Auch bei den eigenen Versuchen ist es, wie später gezeigt werden wird, zulässig, die frei fallenden Tropfen als ruhend anzusehen bei alleiniger Betrachtung der Schwingungen. Daher wird im folgenden nur das Vorgehen von MILLER und SCRIVEN (69) skizziert.

Es wird angenommen, daß die Flüssigkeiten newtonsch und inkompressibel sind und daß die radiale Auslenkung der Tropfenoberfläche bei einer Partialschwingung klein gegen die zu dieser Schwingung gehörige Wellenlänge auf dem Tropfen ist. Dazu vereinfacht sich die NAVIER-STOKES'sche Bewegungsgleichung zu

$$\text{I 14 I} \qquad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{v}$$

Hierbei ist $\vec{v}$ der Geschwindigkeitsvektor, ρ die Dichte der Flüssigkeit, p bezeichnet den Druck und ν die kinematische Zähigkeit der Flüssigkeit.

Kennt man die Radialkomponente z der Wirbelstärke und die Radialkomponente w der Geschwindigkeit des durch I 14 I beschriebenen Feldes, so läßt sich daraus das Feld konstruieren. Für w und z erhält man aus I 14 I

$$\text{I 15 I} \qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2\right)(\nabla^2 w) = 0 \qquad \text{und}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2\right) z = 0$$

Weiterhin kann man annehmen, daß man z und w nach Kugelfunktionen entwickeln kann, ein Term der Entwicklung hätte dann die Form

$$\text{I 16 I} \quad rw_{km} = W_{km}(r)\, Y_k^m(\bar{\omega}) \exp(-\beta_k t)$$
$$rz_{km} = Z_{km}(r)\, Y_k^m(\bar{\omega}) \exp(-\beta_k t)$$

wobei $Y_k^m(\bar{\omega})$ Kugelflächenfunktionen sind und W_{km} und Z_{km} noch zu bestimmende Funktionen des Radius. Aus der Gleichung I 15 I erhält man

$$\text{I 17 I} \quad W(r) = a_1 r^k + a_2 r^{-k-1} + a_3 x_k^{(1)}(\omega r) + a_4 x_k^{(2)}(\omega r)$$
$$Z(r) = b_1 x_k^{(1)}(\omega r) + b_2 x_k^{(2)}(\omega r)$$

wobei $x_k^{(1)}$ und $x_k^{(2)}$ ein Paar unabhängiger sphärischer Besselfunktionen ist und $\omega^2 = \beta/\nu$.

Im Falle einer viskositätslosen Flüssigkeit wird Z identisch 0 und W besteht nur aus den ersten beiden Termen.

Entsprechend der Entwicklung I 16 I wird auch die Deformation der Tropfenoberfläche nach Kugelfunktionen entwickelt.

$$B_{km} = B_{Okm}\, Y_k^m(\bar{\omega}) \exp(-\beta_k t)$$

Bezeichne im folgenden der Index i das Tropfeninnere, der Index o das äußere Medium. Vier Randbedingungen sind, daß W_i und Z_i für r = 0 endlich sein müssen und W_o und Z_o für $r \to \infty$ gegen Null gehen. Damit ergibt sich

$$\text{I 18 I} \quad W_i(r) = a_1 r^k + a_3 j_k(\omega_i r)$$
$$W_o(r) = a_2 r^{-k-1} + a_4 h_k^{(1)}(\omega_o r)$$

$$Z_i(r) = b_1 j_k(\omega_i r)$$
$$Z_o(r) = b_2 h_k^{(1)}(\omega_o r)$$

wobei j_k und $h_k^{(1)}$ sphärische Bessel- bzw Hankelfunktionen erster Art sind. Die weiteren Randbedingungen sind:

1. Die Tangentialgeschwindigkeit muß an der Grenzfläche stetig sein.

2. Die Radialgeschwindigkeit beider Flüssigkeiten an der Grenzfläche muß gleich der Radialgeschwindigkeit der Grenzfläche sein.
3. Die Radialgeschwindigkeit muß an der Grenzfläche stetig sein.
4. An der Grenzfläche muß Kräftegleichgewicht herrschen.

Diese Randbedingungen liefern sieben lineare homogene Gleichungen für die sieben Unbekannten b_0, a_1, a_2, a_3, a_4, b_1, b_2. Soll eine nicht-triviale Lösung existieren, so muß also die Determinante der Koeffizienten verschwinden. Im vorliegenden Fall zerfällt diese Determinante in das Produkt zweier kleinerer Determinanten; das Verschwinden der ersten führt zu Lösungen ohne Radialkomponente der Geschwindigkeit und ohne radiale Auslenkung der Grenzfläche, die aperiodisch gedämpft sind. Das Verschwinden der zweiten Determinante führt zu Lösungen bei denen die Grenzfläche radial ausgelenkt wird und die hier die interessanteren sind.

Setzt man zur Abkürzung

$$\beta = \frac{\sigma\, k(k+1)(k-1)(k+2)}{R^3\,(\rho_o k + \rho_i (k+1))}$$

$$Q_k^J = \frac{j_{k+1}(\omega_i R)}{j_k(\omega_i R)} - \frac{h_{k+1}^{(1)}(\omega_o R)}{h_k^{(1)}(\omega_o R)}$$

wobei R der Tropfenradius und μ die dynamische Viskosität bedeutet, so ergibt sich für die Frequenz ß die implizite Gleichung:

$$0 = B \begin{vmatrix} \omega_1 R Q_k^j & & - (1+2k) \\ \dfrac{2\mu_1\omega_1}{R} Q_R^j - \dfrac{B_1}{k} & \cdots & \dfrac{B\rho_o}{k+1} - \dfrac{2(k+2)\mu_o}{R^2} + \dfrac{B\rho_i}{k} - \dfrac{2(k-1)\mu_i}{R^2} + \dfrac{B^2(\rho_o k+\rho_i (k+1))}{B (k+1)} \\ \omega_1 (2\omega_1 \dfrac{1}{k} - \omega_1^2 R^2) & & 2\mu_1(k^2-1) - 2\mu_o k(k+2) \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 2k+1 - \omega_o R Q_k^h \\ - \dfrac{B\rho_o}{k+1} + \dfrac{2\mu_o}{R^2} (2k+1 - \omega_o R Q_k^h) \\ \mu_o(2(2k+1) + \omega_o^2 R^2 - 2\omega_o R Q_k^h) \end{vmatrix}$$

Die sich daraus für verschiedene Grenzfälle ergebenden Näherungen sind in Abbildung 18 zusammengestellt (69).

V. 3. Experimenteller Aufbau, Ergebnisse

Bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen mittels Tropfenschwingungen ist die Anregung ein wesentliches Problem. Bei der Untersuchung binärer Gemische in der Nähe eines kritischen Entmischungspunktes sind die Dichteunterschiede im allgemeinen so gering, daß eine Selbsterregung des Tropfens wegen der geringen Geschwindigkeit unwahrscheinlich ist. Auch die übrigen physikalischen Eigenschaften der beiden koexistierenden Phasen sind sehr ähnlich, so daß eine Anregung zu erzwungenen Schwingungen durch äußere Felder, wie sie z.B. BOEDEKER (76) bei Wassertropfen in organischen Flüssigkeiten mittels elektrischer Felder beschreibt, aussichtslos erscheint. Daher wurde versucht, wie schon LENARD (67) den Unterschied der Gleichgewichtsform eines an einer Kapillare hängenden Tropfens zu einer Kugel zur Anregung auszunutzen.

Abbildung 19 zeigt die Anordnung. Sie besteht aus zwei Teilen, der Meßküvette 1 mit rechteckigem Querschnitt aus an den Kanten verschmolzenen planen Glasflächen und dem Vorratsgefäß 2 mit angeschmolzener Kapillare.

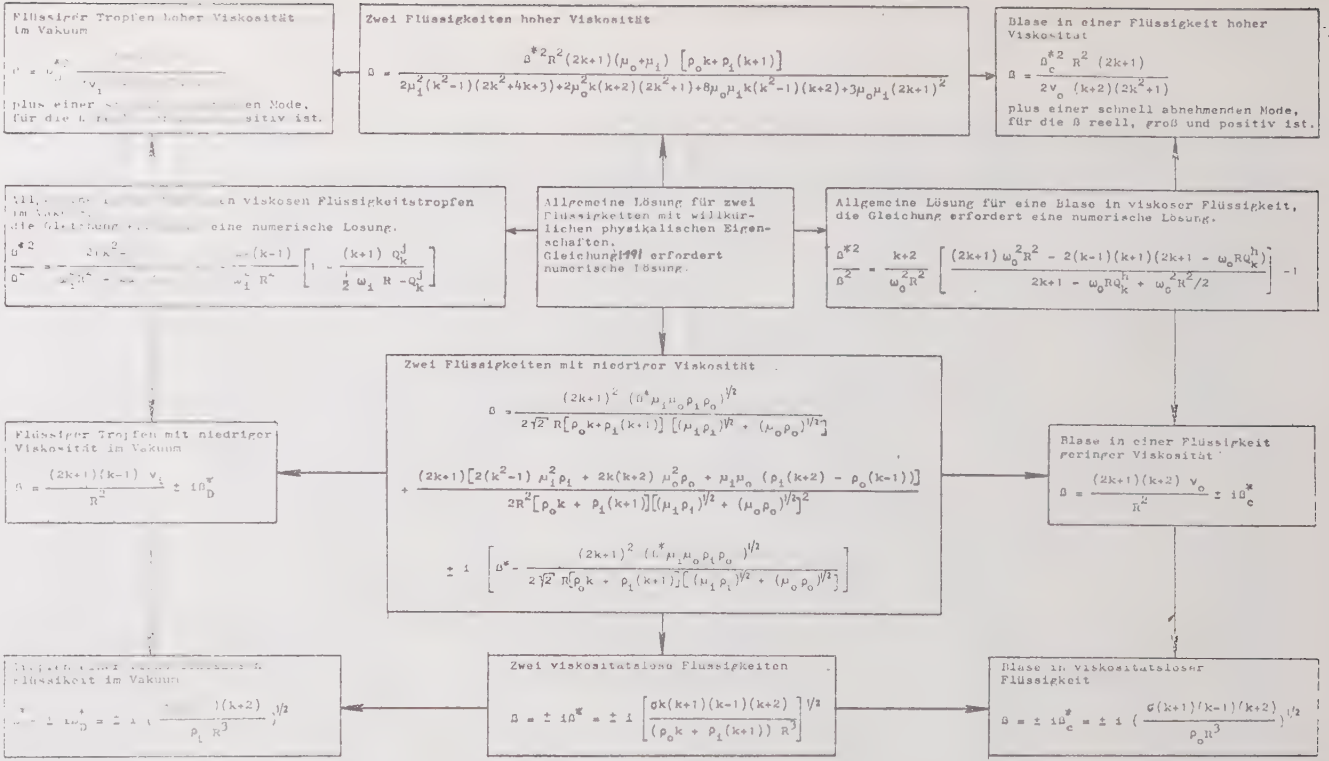


Abb. 18 Zusammenstellung der Gleichungen für die Frequenz eines Tropfens (69)

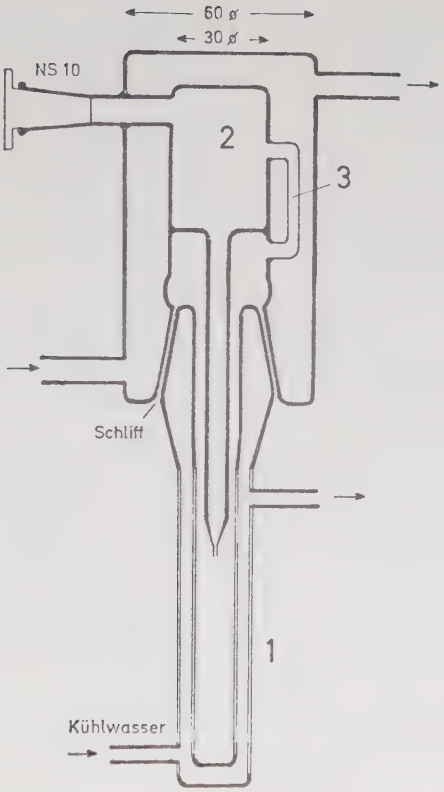
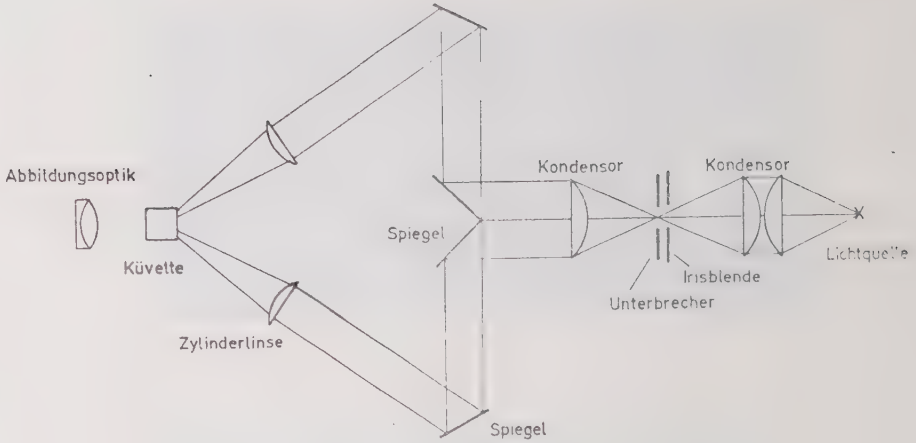


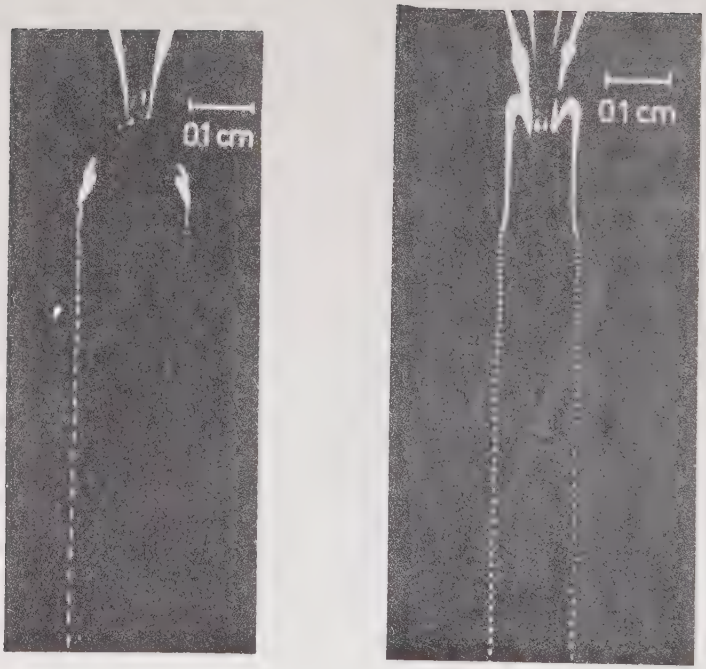
Abb. 19 Skizze des Gerätes zur Untersuchung von Tropfenschwingungen

Die Spitze der Kapillare ist plan geschliffen und hat einen inneren Durchmesser von etwa 0,2mm, einen äußeren von etwa 0,4mm.Beide Gefäße besitzen einen Thermostatiermantel, als Thermostatenflüssigkeit wurde Silikonöl benutzt. Das Gerät wurde zunächst so gestellt, daß das Flüssigkeitsgemisch sich im Gefäß 2 befand, die beiden Phasen wurden ins Gleichgewicht gebracht (Rühren mittels Magnetrührer). Dann wurde die Anordnung so gedreht, wie sie Abbildung 19 zeigt, die leichtere Phase des Gemisches floß durch das Überlaufrohr 3 in die Meßküvette 1. Die Dimensionen der Gefäße und die Füllmenge waren so gewählt, daß die Spitze der Kapillare in die leichtere Phase eintauchte.

Die Tropfenbewegung wurde photographisch registriert, Abbildung 20 zeigt die Anordnung. Die Küvette wird nach der [illegible] parallelen Grenzflächen des Tropfens durch die Kamera abgebildet werden. In der Grundschwingung ändert sich die Form des Tropfens zwischen einem [illegible] ten Rotationsellipsoid, dessen Achse parallel zur Fallrichtung ist, falls die Endfläche der Kapillare waagerecht liegt, und kreisförmig ist. Daher hinterläßt ein schwingender Tropfen zwei parallele Spuren, deren Abstand sich periodisch ändert. Um im Bild Zeitmarken unterzubringen, wurde der Strahlengang zur Beleuchtung periodisch unterbrochen.
Abbildung 21 zeigt zwei typische Aufnahmen, 21a vom System Tetrachlorkohlenstoff-Wasser bei 23 °C, 21b vom System Triäthylamin-Wasser bei 25 °C, der zeitliche Abstand zweier Punkte ist in beiden Fällen 2,5msec.
Abbildung 22 zeigt die aus Abbildung 21 ermittelten Tropfenradien (in horizontaler Richtung gemessen) in Abhängigkeit von der Zeit. Aus diesen Kurven wird die Schwingungsdauer und als Mittelwert zwischen dem ersten Maximum und dem ersten Minimum, der Radius der zum Tropfen äquivalenten Kugel bestimmt.



. 20 Anordnung der Beleuchtung und Registrierung



a b

Abb. 21 Tropfenspuren
a. Tetrachlorkohlenstoff-Wasser
b. Triäthylamin-Wasser

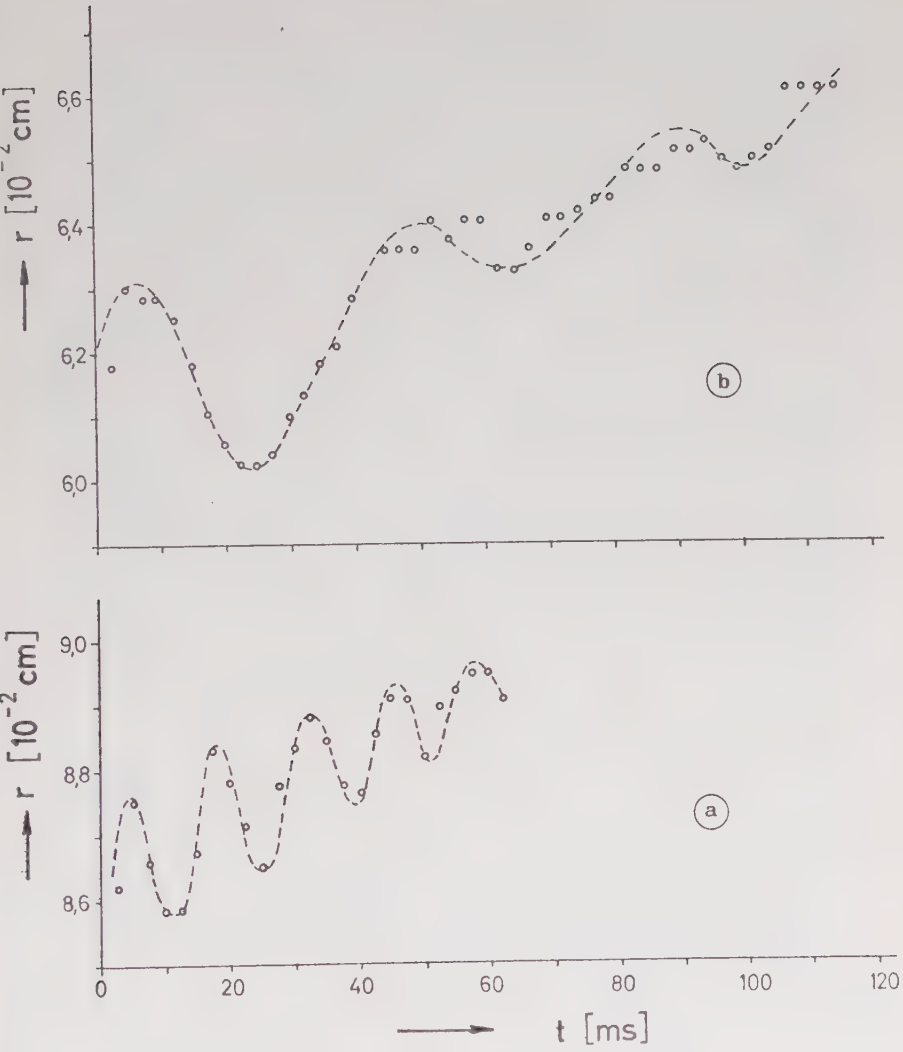


Abb. 22 Tropfenradius als Funktion der Zeit
a. Tetrachlorkohlenstoff-Wasser
b. Triäthylamin-Wasser
Bemerkung: oben Abb. 22b
unten Abb. 22a

In Abbildung 22 läßt sich deutlich die mit der Geschwindigkeit des Tropfens zunehmende Abplattung des Tropfens erkennen, sie ist wesentlich geringer als von TAYLOR und ACRIVOS (77) vorhergesagt. Beim System Tetrachlorkohlenstoff-Wasser ist die Fallgeschwindigkeit 12,9 cm/sec, der Tropfenradius 0,086cm, die Schwingungsdauer 15,4 msec. Beim System Triäthylamin-Wasser sind die entsprechenden Werte 6,4 cm/sec, 0,061 cm, 42,5 msec. SUBRAMANYAM (70) gibt als Kriterium, ob ein Tropfen bezüglich seiner Schwingung noch als ruhend angesehen werden kann, daß die Größe $\omega r/u > 1$ ist. Es ergibt sich für Tetrachlorkohlenstoff-Wasser $\omega r/u = 3,1$, für Triäthylamin-Wasser $\omega r/u = 1,4$ In beiden Fällen ist also eine Auswertung nach den Formeln von MILLER und SCRIVEN (69) gerechtfertigt.
Bei Tetrachlorkohlenstoff-Wasser ergab sich aus drei Messungen $41,1 \pm 1$ erg/cm^2, mit der Steighöhenmethode wurden 42,1 erg/cm^2 gemessen. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse für das System Triäthylamin-Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammen mit eigenen Messungen nach der Blasendruckmethode und Literaturwerten (20). Die Übereinstimmung ist befriedigend.

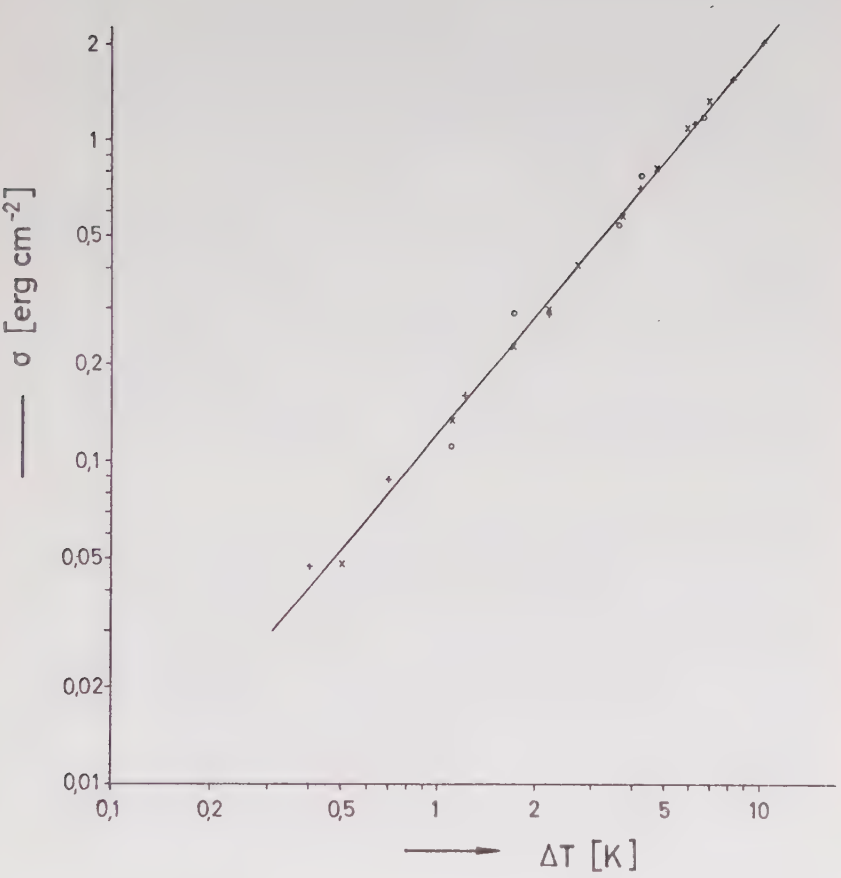


Abb. 23 Grenzflächenspannung des Systems Triäthylamin-Wasser als Funktion von $\Delta T = T - T_c$

\+ DERDULLA, RUSANOV (26)

x eigene Messung, Blasendruckmethode

o eigene Messung mittels Tropfenschwingungen

V. 4. Diskussion

Die Anregung des Tropfens nur durch die Deformation beim Abreißen von der Kapillare liefert relativ geringe Anfangsamplituden von etwa ein bis zwei Prozent des Gleichgewichtsradius. Eine Vergrößerung ließe sich möglicherweise dadurch erreichen, daß man die Kapillare in axiale Schwingungen mit der Resonanzfrequenz der Tropfen versetzt. Mit einem ähnlichen Verfahren erreichten LOSHAK und BYERS (75) Anfangsamplituden von etwa 15% des mittleren Radius bei Flüssigkeiten ähnlicher Dichte wie die hier untersuchten, die aber wesentlich größere Grenzflächenspannung besaßen. Bei Flüssigkeiten mit geringerer Grenzflächenspannung ist mit einem früheren Abreißen der Tropfen von der Kapillare und damit geringerer Amplitude zu rechnen. Außerdem scheint bei dieser Methode, bei der der Tropfen nur auf einem kleinen Teil seiner Oberfläche gestört ist, bei geringerer Oberflächenspannung die Anregung der Oberschwingungen stärker zu werden.

Bei der hier vorgestellten Methode ist das Überstreichen eines größeren Temperaturbereiches nur schlecht möglich. Da bei der Annäherung an den kritischen Punkt die Grenzflächenspannung stärker gegen 0 geht als die Dichtedifferenz, werden bei Benutzung einer Kapillare die Tropfen immer kleiner. Nach SUBRAMANYAM und GOPAL (78) existiert ein kritischer Radius, unterhalb dessen nur aperiodisch gedämpfte Schwingungen möglich sind. Bei Triäthylamin-Wasser in einer Entfernung von 0,7 K vom kritischen Punkt ergibt sich nach (78) ein kritischer Radius von etwa 0,02 cm, experimentell konnten bei einem Tropfenradius von 0,03 cm keine Schwingungen mehr beobachtet werden.

Diese Tatsache stellt bei der Beobachtung koagulierender Tropfen kein Problem dar, da hier die Anfangsamplituden

groß genug sind, um den exponentiellen Abfall der Amplitude zu verfolgen. Nachdem hier gezeigt werden konnte, daß sich im Falle gedämpft schwingender Tropfen die Grenzflächenspannung gut aus den Tropfenschwingungen bestimmen läßt, erscheint diese Methode geeignet, aus der aperiodischen Schwingung kleiner koagulierender Tröpfchen die Grenzflächenspannung bei Nichtgleichgewichtssystemen, z.B. bei Keimbildung oder bei Tropfenwachstum, zu bestimmen.

VI. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird das Verhalten eines binären Systems mit geschlossener Mischungslücke (2-Butoxyäthanol-Wasser) in der Umgebung beider kritischer Entmischungspunkte untersucht. Es zeigt sich, daß der kritische Exponent der Differenz der Konzentrationen koexistierender Phasen, der kritische Exponent der dynamischen Viskosität und der kritische Exponent der Grenzflächenspannung zwischen koexistierenden Phasen am oberen und unteren kritischen Punkt dieses Systems übereinstimmen mit den entsprechenden Werten bei Systemen mit nur einem kritischen Punkt.

In einem zweiten Teil wird der Versuch unternommen, mit Hilfe neuerer Ansätze für die freie Mischungsenthalpie einer Lösung die spezifische freie Exzeßenergie der Grenzschicht zu berechnen. Es zeigt sich, daß zwar die Temperaturabhängigkeit, nicht aber die absolute Größe der experimentell ermittelten Werte wiedergegeben werden kann.

Im letzten Teil der Arbeit wird versucht, aus den Schwingungen eines Tropfens in einer Flüssigkeit die Grenzflächenspannung zwischen diesen Flüssigkeiten zu ermitteln. Es zeigt sich, daß die so an einem binären Gemisch im Gleichgewicht gemessenen Werte mit nach anderen Methoden gemessenen übereinstimmen. Dieses Ergebnis berechtigt die Hoffnung, auf ähnliche Weise die Grenzflächenspannung zwischen flüssigen Phasen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, messen zu können.

Literaturverzeichnis

(1) Stanley, H.E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford, 1971, S. 39 ff

(2) Hankey, A., Stanley, H.E. Phys. Rev. B 6, 3515 (1972)

(3) Kadanoff, L.P., Götze, W., Hamblen, D., Hecht, R., Lewis, E.A.S., Palciauskas, V.V., Rayl, M., Swift, J. Rev. Mod. Phys. 39, 395 (1967)

(4) Cahn, J.W., Hilliard, J.E. J. Chem. Phys. 28, 258 (1958)

(5) Van der Waals, J.P. Z. Phys. Chem. 13, 657 (1894)

(6) Kahlweit, M. Z. Phys. Chem. NF 34, 163 (1962)

(7) Kahlweit, M., Ostner, W. Chem. Phys. Lett. 18, 589 (1973)

(8) Hudson Z. Phys. Chem. 47, 113 (1904)

(9) Cox, H.L., Cretcher, L.H. J. Am. Chem. Soc. 48, 451 (1926)

(10) Chakhovskoy, N. Bull. Soc. Chim. Belg. 65, 474 (1956)

(11) Schneider, G., Wilhelm, G. Z. Phys. Chem. NF 20, 219 (1959)

(12) Ellis, C.M. J. Chem. Educ. 44, 405 (1967)

(13) Schneider, G. Diplomarbeit, Göttingen 1956

(14) Rothe, R. Diplomarbeit, Göttingen 1956

(15) Onken, U. Z. Elektrochemie 63, 321 (1959)

(16) Höppler Z. f. techn. Phys. 14, 165 (1933)

(17) Sengers, J.V. Ber. Bunsenges. 76, 234 (1972)

(18) Debye, P., Chu, B., Woermann, D. — J. Polymer. Sci. A 1, 249 (1963)

(19) Cantor, M. — Ann. Physik 47, 399 (1892)

(20) Pugatschewitsch, P.P. — Russ. J. Phys. Chem. 38, 758 (1964)

(21) Guggenheim , E.A. — J. Chem. Phys. 13, 253 (1945)

(22) Thompson, D.R., Rice, O.K. — J. Am. Chem. Soc. 86, 3547 (1964)

(23) Irani, N.F., Rice, O.K. — Trans. Farad. Soc. 63, 2158 (1967)

(24) Wims, A.M., Mc Intyre, D., Hynne, F. — J. Chem. Phys. 50, 616 (1969)

(25) Atack, D., Rice, O.K. — Disc. Farad. Soc. 15, 188 (1953)

(26) Derdulla, H.J., Rusanow, A.I. — Z. Phys. Chem. (Leipzig) 245, 375 (1970)

(27) Cox, J.D., Herington, E.F.G. — Trans. Farad. Soc. 52, 926 (1956)

(28) Campbell, A.N., Kartzmark, E.M. — Can. J. Chem. 45, 2433 (1967)

(29) Friedländer, J. — Z. Phys. Chem. 38, 385 (1901)

(30) Griffiths, R.B., Wheeler, J.C. — Physic. Rev. A 2, 1047 (1970)

(31) Mistura, L., Cohen, C. — Physic. Rev. A 4, 253 (1971)

(32) Tsai, B.L., Mc Intyre, D. — J. Chem. Phys. 58, 4582 (1973)

(33) Ballaro, S., Maisano, G., Migliardo, P. Wanderlingh, F. — Phys. Rev. A 6, 1633 (1972)

(34)	Lyons, K.B., Mockler, R.C., O'Sullivan, W.J.	Phys. Rev. Lett. 30, 42 (1973)
(35)	Fixman, M.	J. Chem. Phys. 36, 310 (1962)
(36)	Kadanoff, L.P., Swift, J.	Physic. Rev. 166, 89 (1968)
(37)	Swift, J.	Physic. Rev. 173, 257 (1968)
(38)	Kawasaki, K.	Ann. Physics 61, 1 (1970)
(39)	Arcovito, G., Faloci, C., Roberti, M., Mistura, L.	Physic. Rev. Lett. 22, 1040 (1969)
(40)	Woermann, D., Sarholz, W.	Ber. Bunsenges. 69, 319 (1965)
(41)	Allegra, J.C., Stein, A., Allen, G.F.	J. Chem. Phys. 55, 1716 (1971)
(42)	Stein, A., Allegra, J.C., Allen, G.F.	J. Chem. Phys. 55, 4265 (1971)
(43)	Widom, B.	in: Phase Transitions and Critical Phenomena, Eds: Domb, C., Green, M.S., London, Acad. Press 1972, S. 79 ff
(44)	Fisk, S., Widom, B.	J. Chem. Phys. 50, 3219 (1969)
(45)	Stansfield, D.	Proc. Phys. Soc. 72, 854 (1958)
(46)	Smith, B.L., Gardner, P.R., Parker, E.H.C.	J. Chem. Phys. 47, 1148 (1967)
(47)	Bouchiat, M.A., Meunier, J.	Phys. Rev. Lett. 23, 752 (1969)
(48)	Grigull, U., Straub, J.	Progress in Heat und Mass Transfer, Vol.2, 151 (1969)
(49)	Blagoĭ, Yu. P., Pashkov, V.V.	Soviet Physics JETP 22, 999 (1966)

(50) Heady, R.B., Cahn, J.W. J. Chem. Phys. 58, 896 (1973)

(51) Wims, A.M., Sengers, J.V., Mc Intyre, D., Shereshefsky, J. J. Chem. Phys. 52, 3042 (1970)

(52) Warren, C., Webb, W.W. J. Chem. Phys. 50, 3694 (1969)

(53) Rice, O.K. J. Chem. Phys. 64, 976 (1960)

(54) Widom, B. J. Chem. Phys. 43, 3892 (1965)

(55) Huang, J.S., Webb, W.W. J. Chem. Phys. 50, 3677 (1969)

(56) Buff, F.P., Lovett, R.A., Stillinger, F.H. Phys. Rev. Lett. 15, 621 (1965)

(57) Balta, Y., Gravett, C.C. J. Chem. Phys. 48, 3839 (1968)

(58) Renon, H., Prausnitz, J.H. A. I. Ch. E. Journ. 14, 135 (1968)

(59) Lumbsden, J. Thermodynamics of Alloys, The Institute of Metals, London 1952

(60) Scott, R.L. J. Chem. Phys. 25, 193 (1956)

(61) Eckfeldt, E.L. Lucasse, W.W. J. Phys. Chem. 47, 164 (1943)

(62) Campbell, A.N., Anand, S.C. Can. J. Chem. 50, 479 (1972)

(63) Kohler, F., Rice, O.K. J. Chem. Phys. 26, 1614 (1957)

(64) Blandamer, M.J., Waddington, D. Advan. Mol. Relaxation Processes 2, 1 (1970)

(65) Kruus, P. Can. J. Chem. 42, 1712 (1964)

(66) Lord Rayleigh — Proc. Roy. Soc. 29, 71 (1879)

(67) Lenand, P. — Ann. der Physik und Chemie, Neue Folge 30, 209 (1887)

(68) Lamb, H. — Hydrodynamics, Sixth Ed., Cambridge University Press 1932

(69) Miller, C.A., Scriven, L.E. — J. Fluid Mech. 32, 417 (1968)

(70) Subramanyam, S.V. — J. Fluid Mech. 37, 715 (1969)

(71) Winnikow, S.,Chao, B.T. — Phys. of Fluids 9, 50 (1966)

(72) Wellek, R.M., Agraval, A.K., Skelland, A. H.P. — A. I. Ch. E. Journ. 12, 854 (1966)

(73) Edge, R.M., Grant, C.D. — Chem. Eng. Sci. 26, 1001 (1971)

(74) Hayashi, S., Matunobu, Y. — Journ. Phys. Soc. Japan 22, 905 (1967)

(75) Loshak, J., Byers, C.H. — Chem. Eng. Sci. 28, 149 (1973)

(76) Boedeker, K. — Ann. der Physik IV-Folge 46, 503 (1915)

(77) Taylor, T.D., Acrivos, A. — J. Fluid Mech. 18, 466 (1964)

(78) Subramanyam, S.V., Gopal, E.S.R. — J. Indian Inst. Sci. 52, 245 (1969)

(79) Kohler, F. — Monatshefte Chemie 81, 791 (1950)

(80) Sarkies, K.W., Richmond, P., Ninham, B.W. — Aust. J. Phys. 25, 367 (1972)

Lebenslauf

Am 10. August 1945 wurde ich, Thomas Warhonowicz, als einziges Kind von Erich Gustav Leopold Warhonowicz und seiner Ehefrau Nora Warhonowicz, geb. Reinberg in Weißenbach, Österreich geboren.

Von August 1951 bis November 1951 besuchte ich die Volksschule in Weißenbach. Nach der Umsiedlung nach Deutschland besuchte ich ab März 1952 die Volksschule in Schwelm, ab Ostern 1955 das Märkische Gymnasium Schwelm bis zum Abitur im Februar 1964.

Im Sommersemester 1964 begann ich in Göttingen das Studium der Physik. Im Juli 1966 legte ich das Diplomvorexamen in Physik ab, meine Diplomarbeit mit dem Titel "Experimentelle Untersuchungen zur Schallabstrahlung von rechteckigen, ebenen, zu Biegeschwingungen angeregten Platten in Wasser" fertigte ich im III. Physikalischen Institut der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. Ing. E.h. E. Meyer an. Die Diplomhauptprüfung bestand ich im Juli 1969.

Seit September 1969 bin ich am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Karl Friedrich Bonhoeffer Institut, in der Abteilung Kinetik der Phasenbildung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Kahlweit als Doktorand tätig. Ich beschäftigte mich zunächst mit der Keimbildung der Dampfphase unter Einfluß von Ultraschall. Da eine Veröffentlichung (Apfel, R.E.: J. Acoust. Soc. Am. 49, 145, 1971) sich in wesentlichen Teilen mit der geplanten Dissertation deckte, wechselte ich im Frühjahr 1971 das Thema und begann, mich mit der Messung und thermodynamischen Behandlung der Grenzflächenspannung binärer Systeme zu beschäftigen. In diesem Zusammenhang ist die vorliegende Arbeit entstanden.